Ueber die
Darstellung anorganischer Kolloide in kolloidalen organischen Medien.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Arthur Dexheimer
staatlich geprüfter Nahrungsmittelchemiker
aus Eppstein (Pfalz).

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 1910.

Erlangen 1910.
Druck der Universitätsbuchdruckerei von E. Th. Jacob.

Theoretischer Teil.

Seit einer langen Reihe von Jahren war die Tatsache bekannt, dass eine grosse Anzahl an sich unlöslicher Niederschläge unter gewissen Bedingungen in Lösung geht. Diese Flüssigkeiten unterscheiden sich jedoch von den gewöhnlichen Lösungen dadurch, dass sie zwar wie Letztere im durchfallenden Lichte klar erscheinen, im auffallenden Lichte dagegen opalisieren. Sie lassen sich ferner wie gewöhnliche Lösungen filtrieren und besitzen nach dem Filtrieren dasselbe Aussehen wie vorher. Ferner wurde beobachtet, dass aus diesen Flüssigkeiten durch Zusatz einer geringen Menge eines Elektrolyten, Säuren, Basen, Salze, der gelöste Körper wieder abgeschieden werden konnte. Man begnügte sich lange Zeit mit diesen Tatsachen, ohne näher auf die Untersuchung dieser Erscheinungen einzugehen. Schon in sehr früher Zeit finden wir in alchymistischen und chemischen Schriften Beobachtungen über derartige Lösungen verzeichnet. So wurde z. B. das aurum potabile der Alchymisten durch Reduktion von Chlorgold mit ätherischen Oelen hergestellt. Es ist vom Lichte unserer heutigen Auffassung nicht anderes als kolloidales Gold. Auch in Johann Junckers Conspectus Chemiae (ins Deutsche im Jahre 1749 übersetzt) sind verschiedene Angaben über Entstehung von kolloidem Gold bei Reduktionsprozessen enthalten. Als Reduktionsmittel wurde Zinnchlorür erwähnt. In einer Schrift an Mme. Fulhame (London 1794) wird ebenfalls die Reduktion von Metallsalzen mit Wasserstoff und

ätherischer Phosphorlösung zu Metalllösungen erwähnt, die wir heute als Kolloide bezeichnen. Ausser den oben genannten Reduktionsmitteln werden noch Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Phosphorwasserstoff, Kohlenoxyd und Sonnenlicht erwähnt. In der Litteratur gegen Ende des 18. und Anfang des 19. Jahrhunderts sind verschiedene Versuche über Metallreduktionen veröffentlicht, bei denen kolloide Lösungen entstanden sind. Bis zum Jahre 1839 erstrecken sich die Reduktionen fast ausnahmslos auf Goldsalze. Oberkampf[1]) erhielt 1811 beim Reduzieren einer Goldchloridlösung mit Wasserstoff eine schön purpurfarbene, mit Phosphorwasserstoff eine braun bis purpur gefärbte Flüssigkeit. Hofapotheker Krüger[2]) zu Rostock untersuchte 1821 die Einwirkung von Eiweiss und Klebstoffen auf Goldchlorid, wobei ebenfalls kolloide Lösungen entstanden. In den Jahren 1822 bis 1828 erhielt Pfaff[3]) kolloide Goldlösungen durch Einwirken von Wasserstoff, dem Spuren von Schwefelwasserstoff beigemengt waren, auf Goldchloridlösungen. Aehnliche Erscheinungen beobachtete er bei der Einwirkung von Oxalsäure und anderen organischen Körpern auf Goldchloridlösung. Pelbetier[4]) berichtete auch 1820 schon über die Einwirkung organischer Substanzen auf Goldchloridlösungen. Gustav Rose erhielt bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Goldchloridlösung eine im durchfallenden Lichte klare, grüne Flüssigkeit, die im reflektierten Lichte braun und undurchsichtig war. Kolloide Silberlösungen stellte Heinrich Rose[5]) im Jahre 1828 schon dar und zwar durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf eine Silbernitratlösung. Döberei-

---

1) Annal de chim. 80. 140 (1811).
2) Schweigg. Jour. f. Chemie u. Physik 33. 210 (1821).
3) „ „ „ „ „ „ 36. 68 (1822).
4) Annal. de Chim. et de Physik 33. 210 (1821).
5) Handbuch d. analyt. Chemie Bd. I pag. 236. Braunschweig 1851.

ner[1]) beobachtete 1832 bei der Darstellung von Platinmohr die vorübergehende Entstehung von kolloidem Platin. Gegen Ende der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts berichteten Berzelius[2]) und sein Schüler Heinrich Rose[3]) über die Reduktion des Goldchlorids zu Flüssigkeiten, die im durchfallenden Lichte klar, im reflektierten Lichte trübe erscheinen. Graham war der Erste, der sich mit den eben erwähnten Lösungen näher beschäftigte. Die chemischen Verbindungen teilte er ein in Kristalloide, Körper, die die tierische Membran zu passieren vermögen, und in Kolloide, die dies nicht können. Die Kolloide wieder teilte er in die in Wasser oder sonstigen Lösungsmitteln löslichen „Sole" und in die durch Elektrolyte daraus abscheidbaren „Gele" ein. Auf der Basis von Grahams Untersuchungen haben eine Anzahl von Forschern weitergearbeitet und die Chemie der Kolloide mehr und mehr aufgeklärt. Grahams Studien erstreckten sich hauptsächlich auf die Hydrosole und Gele der Kieselsäure und der Hydrate der Metalle der Eisengruppe. Im Jahre 1853 fand H. Kühn[4]) die lösliche Kieselsäure und 1861 beschrieb Graham[5]) das von ihm dargestellte Kieselsäurehydrosol.

1882 gelang es H. Schulze die Hydrosole des Arsensulfides[6]) und des Antimonsulfides[7]) darzustellen.

Einige Zeit später wurden die Sulfide der Schwermetalle in kolloidaler Form hergestellt. 1887 veröffentlichten W. Spring und de Boeck ihre Arbeit: Sur le sulfure de cuivre a l'état colloidal[8]), und zur selben Zeit beschrieb Eugen Prost das Hydrosol des Cadmium-

1) Annal. der Pharm. 2. 4 (1832).
2) Lehrbuch der Chemie 5. Aufl. Bd. II.
3) Handbuch der analyt. Chemie Bd. I pag. 236.
4) Journal f. prakt. Chemie 59 I.
5) Annalen 121. 36.
6) Journal f. prakt. Chemie (2) 25. 431.
7) „ „ „ „ (2) 27. 320.
8) Bulletins de la soc. chim. 48. 165.

sulfides.[1]) 1888 berichtete dann Winssinger[2]) über 16 von ihm dargestellte Hydrosole von verschiedenen Metallsulfiden, die er nach drei verschiedenen Methoden erhalten hatte.

Aber auch die Elemente wurden in den Kreis der Beobachtungen gezogen. Es war längst bekannt, dass Schwefel bei der Zersetzung von gelbem Schwefelammonium mit einer Säure sich in so feiner Verteilung abscheidet, dass die entstandene milchige Flüssigkeit nicht durch Filtrieren, sondern nur durch anhaltendes Kochen geklärt werden kann. Bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Schwefelwasserstoff wurde von Stingl und Morawski[3]) eine ähnliche Erscheinung beobachtet. Lottermose[4]) vermutete nun hierin als Erster eine Annäherung zum kolloidalem Hydrosolzustand.

Das Hydrosol des Selens hatte 1885 schon H. Schulze[5]) beschrieben.

Wie Eingangs erwähnt hatten aber schon weit früher verschiedene Forscher Hydrosole von Metallen erhalten, ohne dieselben jedoch als solche zu erkennen.

Zsigmondi[6]) fasste als Erster den Cassius'schen Goldpurpur als das durch Zinnsäure geschützte Goldhydrosol auf. Ihm gelang es auch, denselben synthetisch aus den Hydrosolen des Goldes und der Zinnsäure darzustellen. Auch gelangte er durch Reduktion einer verdünnten schwach alkalischen Goldchloridlösung mit Formaldehyd zu einer roten, vollkommen klaren Goldflüssigkeit,[7]) die alle Eigenschaften einer kolloidalen Lösung zeigte. A. Gutbier[8]) stellte ein Goldhydrosol

1) Bulletins de l' Academie des sciences de Bruxelles (3) 14. 312.
2) Bulletins de la soc. chim. 49. 452.
3) Journal f. prakt. Chemie (2) 20. 76.
4) Ueber anorganische Kolloide 1901. Stuttgart.
5) Journal f. prakt. Chemie (2) 20. 76.
6) Annalen der Chemie 301. 361.
7) Liebigs Annalen 301. 29.
8) Zeitschrift f. anorg. Chemie.

durch Reduktion einer stark verdünnten Goldchloridlösung mit Hydrazinhydrat dar. F. Henrich[1]) erhielt dasselbe durch Reduktion mit mehrwertigen Phenolen und Resenscheck[2]) durch Reduktion mit Phenylhydrazinchlorhydrat.

Dem Amerikaner Carey Lea[3]) gelang es mehrere Jahre vorher, verschiedene Modifikationen des Silberhydrosols darzustellen, die er aber nicht als solche, sondern als allotrope Modifikationen dieses Metalls auffasste.

Lottermoser und E. v. Meyer[4]) untersuchten die Einwirkung von Säuren und Salzen auf kolloidales Silber und fanden hiebei, dass durch Säuren, mit Ausnahme von Salzsäure, stets fein verteiltes gewöhnliches Silber ausgefällt wird. Bei der Fällung mit Salzsäure erhält man Chlorsilber, Subchlorid und unlösliches graues Silber in verschiedenen Mengen.

Schon vorher hatte E. A. Schneider[5]) gefunden, dass durch Zusatz von Salzsäure zu dem von Carey Lea dargestellten Silberhydrosol neben dem Gel des Silbers stets Chlorsilber ausfällt, wobei umsomehr von letzterem entsteht je mehr Salzsäure zugesetzt wurde.

Lottermoser[6]) gelang es ferner einen dem Cassius'schen Goldpurpur analogen Silberpurpur dadurch herzustellen, dass er eine 10%ige Silbernitratlösung nach dem Versetzen mit der gleichen Menge einer 10%igen Ammoniumcitratlösung und etwas Ammoniak bis zur schwachalkalischen Reaktion in eine Lösung von 4 gr Zinnchlorür in wenig Wasser eingoss, nachdem diese zuvor unter Zusatz von 150 ccm einer 5%igen Ammonium-

---

1) Berichte der chem. Gesellschaft XXIV. 3370.
2) Anorgan. Kolloide, Stuttgart 1901. pag. 53.
3) Ber. der chem. Gesellschaft XXXVI. 609.
4) Dissertation 1904.
5) Ber. der chem. Gesellschaft. Referat XXII. 645.
6) Journal f. prakt. Chemie 56. 241.

citratlösung durch Ammoniak genau neutralisiert worden war. Hiebei schied sich das feste Hydrosol des Silberpurpurs als ein schwarzvioletter feiner Niederschlag aus, welches mit reinem Wasser ein tiefbraunes flüssiges Hydrosol bildet.

Die von Lottermoser[1]) unternommenen Versuche, analog den Silberverbindungen Quecksilberverbindungen darzustellen, blieben resultatlos. Weitere Versuche Merkurosalzlösungen bei Gegenwart von beständigen Kolloiden durch Phenylhydrazin, Acetaldehyd oder Traubenzucker zum kolloidalen Metall zu reduzieren, lieferten nur graues metallisches Quecksilber. Dagegen gelang es durch Anwendung von Zinnchlorürlösung eine schwach angesäuerte Merkuronitratlösung zu reduzieren, sodass eine tiefbraune kolloidale Lösung entstand. Aus dieser Lösung schied sich jedoch bald ein graues aus Quecksilber und Quecksilberchlorür bestehendes Pulver ab.

Diese zahlreichen Untersuchungen auf dem Gebiete der kolloidalen Lösungen und insbesondere das Studium ihrer physikalischen Eigenschaften, wie ihre Indiffusibilität und die optischen Eigenschaften der kolloidalen Lösungen führten zu der Ansicht, dass es sich hiebei nicht um eigentliche Lösungen, sondern um scheinbare oder Pseudolösungen handelte, in denen die einzelnen Teilchen so fein suspendiert sind, dass sie nur mit geeigneten optischen Hilfsmitteln zu sehen sind. Die Pseudolösungen verhalten sich bei Zusatz von Elektrolyten genau wie die Suspensionen, indem sie zur Koagulation gebracht werden, wobei meist schon ein geringer Zusatz des Elektrolyten genügt, um die ganze Menge des kolloidal gelösten Körpers auszufällen. Hiebei handelt es sich jedoch nicht wie bei den Niederschlägen aus gewöhnlichen Lösungen um chemische Umsetzungen; denn die geringe Menge des angewandten Elektrolyten steht häufig in gar

1) Anorgan. Kolloide, Stuttgart 1901. pag. 55.

keinem Verhältnis zu der grossen Menge des abgeschiedenen Kolloids. Weiter aufklärend für den Charakter der kolloidalen Lösungen als Pseudolösungen sind die Untersuchungen mit dem von Siedentopf und Zsigmondi erfundenen Ultramikroskop, mit dessen Hilfe man in den Pseudolösungen die fein verteilten Partikelchen durch Lichtreflexion wahrnehmen kann, während dagegen gewöhnliche Salzlösungen völlig klar erscheinen. Bredig[1]) ist es gelungen, durch Elektrodenzerstäubung von Metalldrähten unter Wasser kolloidale Sole von Platin, Palladium u. s. w. zu erhalten, was auch noch für die Annahme von Pseudolösungen spricht. Ein besseres Resultat lieferte die Reduktion einer verdünnten Mercuronitratlösung mit schwach saurer Stannonitratlösung. Es entstand so eine braune kolloidale Lösung von Quecksilber. Aus dieser wurde durch Ammoniumcitrat ein dunkelbrauner Niederschlag gefällt, der, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, eine in Wasser mit tiefbrauner Farbe lösliche silberglänzende Masse des festen Hg-Hydrosols bildete, die aber Metazinnsäure enthielt, welche nicht entfernt werden konnte, ohne die Löslichkeit des Präparats zu gefährden.

Weiter stellte Lottermoser[2]) ein Kupferhydrosol und Silberhydrosol dar. Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigten die nach verschiedenen Methoden gewonnenen, kolloidalen Lösungen in Anwesenheit gewisser organischer Kolloidale, wie Gelatine, Eiweiss, arabisches Gummi, Tannin u. s. w. Diese Stoffe üben eine Art Schutzwirkung aus, durch welche die Bildung von Gelen aus den betreffenden Hydrosolen mehr oder minder vollständig verhindert wird. Man erklärt diese interessante Erscheinung durch die Annahme, dass die erwähnten organischen Kolloide die einzelnen anorganischen Kolloidpartikelchen mit einer schützenden Hülle oder Membran

1) Neues Jahrbuch für Mineralogie 1893. II. 147.
2) Anorgan. Kolloide. Stuttgart 1901. pag. 61.

umgeben und so die Vereinigung dieser Partikel zu grösseren Aggregaten (Gelbildung, Ausflockung) verhindern.

Lobry de Bruyn[1]) hat eine Reihe interessanter Versuche mit Gelatinelösungen angestellt, in denen er lösliche Salze, welche sich zu unlöslichen Körpern umsetzen, wie z. B. $AgNO_3$ mit NaCl, auf einander wirken liess. Die entstandenen Umsetzungsprodukte schieden sich hierbei kolloidal und nicht in Form von Niederschlägen aus. Lottermoser[2]) und E. v. Meyer[3]) benutzten die schützende Wirkung von Eiweiss zur Herstellung haltbarer, kolloidaler Metallösungen. Dass aber auch anorganische Kolloide eine derartige Schutzwirkung ausüben können, zeigte Küspert[4]) an kolloidaler Kieselsäure bezw. Wasserglas, deren Gegenwart die an sich wenig beständigen Silber- und Goldhydrosole vor der Gelbildung schützt. Während die vorstehend angeführten Schutzkolloide zwar die Beständigkeit der kolloidalen Lösungen sehr beträchtlich erhöhen, so reicht ihre Schutzwirkung doch nicht hin, die anorganischen Sole auch in fester, längere Zeit haltbarer Form zu gewinnen.

Erst C. Paal[5]) gelangte unter Anwendung von Eiweissspaltungsprodukten als Schutzkolloide, die er Protalbin- und Lysalbinsäure nannte, zu einer grossen Anzahl kolloidaler Metalle und Metallverbindungen, die sich in feste, haltbare Form überführen liessen. Die so erhaltenen kolloidalen Lösungen liessen sich erhitzen und zur Trockne bringen, ohne dass Ausflockung eintrat. Ja, die so erhaltenen Produkte, die Sole in fester Form, behielten ihre kolloidale Löslichkeit mehrere Jahre lang. C. Paal[6]) konnte auch beweisen, dass beim Lösen der Schwer-

---

1) Ber. der chem. Gesellschaft XXXV. 3079.
2) Journal f. prakt. Chemie (2) 56. 241—247.
3) Journal f. prakt. Chemie (2) 57. 484—487; 540—543.
4) Ber. der chem. Gesellschaft XXXV. 4066—4070.
5) Ber. der chem. Gesellschaft 35. 2195.
6) Ber. der chem. Ges. 35; 2206, 2219, 2224, 2236.

metallsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure in Natronlauge oder Natriumcarbonat die Metalle in Form ihrer Hydroxyde bezw. Carbonate durch das Alkali verdrängt, aber nicht unlöslich abgeschieden, sondern durch die als Schutzkolloide wirkenden Eiweissspaltungsprodukte in kolloidaler Lösung gehalten werden. Diesen Beweis führte C. Paal in folgender Art: Er wies nach, dass die Schwermetallsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure leicht durch Mineralsäuren zersetzt werden, so dass man schon nach ganz kurzer Dialyse gegen Wasser das betreffende Schwermetall im Aussenwasser nachweisen konnte, während bei der Dialyse der im Alkali gelösten Schwermetallsalze im Aussenwasser das Schwermetall nicht nachzuweisen war, obwohl protalbin- und lysalbinsaures Alkali in das Aussenwasser übergingen. Wenn das Schwermetall also in organischer Bindung in den beiden Säuren vorhanden wäre, so hätte es auch mit diesen diffundieren müssen. Daraus lässt sich aber schliessen, dass auch die Lösungen, welche auf Zusatz von Alkalien zu den Schwermetallverbindungen der eigentlichen Eiweisskörper entstehen, diese Schwermetalle als kolloidale Oxyde oder Hydroxyde bezw. Carbonate enthalten.

Seit Jahren wurden nun von C. Paal eine grosse Anzahl von Metallen und Metallsalzen auf oben erwähnte Weise als flüssige und feste Sole hergestellt. Ihr Verhalten hat in jeder Beziehung die Richtigkeit der von C. Paal aufgestellten Behauptung über die Eigenschaften der Protalbin- und Lysalbinsäure und ihr Verhalten beim Entstehen kolloidaler Lösungen bewiesen.

Im Paal'schen Institut wurden von Koch über kolloidales Selen[1]) und Tellur[2]), von Voss[3]) über kolloidale Silbersalze, von Fisseler[4]) über kolloidale Ver-

1) Ber. der chem. Ges. XXXVIII 526—534.
2) Ber. der chem. Ges. XXXVIII 534—546.
3) Ber. der chem. Ges. XXXVII 3682—3881.
4) D. B. P. Kl. 12p Nr. 180 729 und 180 730.

bindungen des Eisens, Mangans und Kupfers, von Lenze[1]) über kolloidale Verbindungen des Kupfers, Quecksilbers und Bleis, von Amberger[2]) über die kolloidalen Metalle der Platingruppe und endlich von Küster[3]) über verschiedene kolloidale Chromate und Phosphate gearbeitet.

Ich beschäftigte mich nun auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Paal mit der Herstellung kolloidaler Kupferoxyde und -oxydule, ferner kolloidaler Arsenate und Arsenite und den kolloidalen Sulfiden von Arsen und Antimon in Gegenwart der Natriumsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure. Die verschiedenen Darstellungsarten und Eigenschaften der erhaltenen Präparate werden im experimentellen Teil näher besprochen.

1) Ber. der chem. Ges. XXXIX 1545—1549.
2) Ber. der chem. Ges. XXXV 124—139.
3) Dissertation Erlangen.

Kolloidale Kupferoxyde und Kupferoxydule.

A) Theoretischer Teil.

Kolloide Kupferoxydlösung stellte schon Graham [1]) durch Versetzen einer Kupferchloridlösung mit Kalilauge bei Gegenwart von Zucker dar. Graham schien es, als ob diese erhaltene blaugefärbte Flüssigkeit eine Kolloidsubstanz enthielte. Nach viertägiger Dialyse wurde die blaue Flüssigkeit grün und enthielt weder Chlor noch Kalium mehr. Die Aussenflüssigkeit blieb farblos und gab keine Kupferreaktion. Aus der durch Dialysieren gereinigten Flüssigkeit konnte durch Salze und Säuren ein bläulich-grüner Niederschlag gefällt werden. Der ausgefällte Niederschlag bestand aus Kupferoxyd mit $1/2$ Gewicht Zucker. Ley [2]) erhielt bei der Hydrolyse des Kupfersuccinimids eine Lösung von kolloidalem Kupferoxyd. Durch Dialyse der hydrolysierten Lösung lässt sich das Succinimid weitgehend entfernen. Die dialysierte Flüssigkeit war tiefbraun gefärbt. Die Hydrolyse des Kupfersuccinimids verläuft so, dass zunächst das Hydrosol des Kupferhydroxyds entsteht, das bei gewöhnlicher Temperatur schon Wasser abgibt. Da es bekannt ist, dass Salze die Dehydratation beträchtlich beschleunigen, so dürfte im vorliegenden Falle die Anwesenheit des Succinimids katalytisch beschleunigend auf die Entwässerung

1) Annal de Chim. et de Phys. (4) 3. 127 (1864).
2) Ber. der chem. Ges. XXIX 2178.

des zuerst entstandenen Hydroxyds unter Bildung von Kupferoxyd einwirken. Durch Svedberg[1]) wurde ein Isobutylalkosol des Kupferoxyds hergestellt. C. Paal und W. Lenze[2]) stellten eine Anzahl kolloidaler Kupferoxyde her mit Benutzung der Natriumsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure als Schutzkolloide. Nach derselben Methode wurden auch die von mir im praktischen Teile zu erwähnenden, als Ausgangsmaterial für die kolloidalen Kupferoxydul-Präparate dienenden Kupferoxyde gewonnen. Die Analysen sämtlicher Präparate wurden nur mit bei 100° im Vakuum getrockneten Präparaten ausgeführt.

Die hinter dem Stickstoffgehalt der einzelnen Präparate in Klammern angeführten Zahlen geben den Stickstoffgehalt des Präparats, berechnet auf seine Protalbin- und Lysalbinsäure an.

B) Praktischer Teil.

Als Schutzkolloide verwendete ich die nach der Methode von C. Paal[3]) hergestellten Natriumsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure.

Zu ihrer Darstellung diente das käufliche Eialbumin, von welchem man 100 Teile in eine Lösung von 15 Teilen Aetznatron in 500 Teilen Wasser eintrug. Das Gemisch wurde dann solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Geruch nach Ammoniak sich nicht mehr bemerkbar machte und das Eiweiss sich bis auf einen geringen flockigen Rest gelöst hatte. Die filtrierte Lösung bildete eine klare, hellgelbe Flüssigkeit, aus welcher sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Protalbinsäure abschied. Nach längerem Stehen hatte sich die Protalbinsäure als gelblicher Niederschlag abgeschieden. Sie wurde dann

1) Ber. der chem. Ges. XXXIX. 1714.
2) Ber. der chem. Ges. XXIX 1545—1549.
3) Ber. der chem. Ges. XXXV. 2197.

abfiltriert und mit wenig Wasser ausgewaschen. Behufs Darstellung des Natriumsalzes der Protalbinsäure löste man den auf dem Filter befindlichen Niederschlag in überschüssiger Natronlauge und dialysierte die Lösung solange, bis im Aussenwasser auf Zusatz von Silbernitrat keine dunkle Abscheidung von Silberoxyd mehr stattfand und durch Chlorbaryum keine Sulfationen mehr nachweisbar waren. Der Inhalt des Dialysators wurde nun filtriert, auf dem Wasserbade eingeengt, der Rückstand noch heiss im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure völlig vom Wasser befreit. Nach längerem Stehen war das Salz zu einer gelben, spröden, porösen Masse erstarrt, die sich leicht in Wasser löste.

Zur Bestimmung des Natriumgehaltes im protalbinsauren Natrium wurde dasselbe in einer Platinschale verascht und das gebildete Natriumkarbonat unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure in Natriumsulfat übergeführt und die Schale gelinde geglüht.

Es gaben 0,2775 gr Substanz 0,0286 gr Na_2SO_4 entspr. 3,84% Na.

Zur Darstellung des Natriumsalzes der Lysalbinsäure wurde das Filtrat von der Protalbinsäure mit Natronläuge neutralisiert, eingeengt und hierauf in der Kälte mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt. Die Lösung wurde nun wie die des protalbinsauren Natriums durch Dialysieren gereinigt, auf dem Wasserbade etwas eingedampft und im Vakuum über Schwefelsäure völlig von Wasser befreit. Das auf diese Weise erhaltene lysalbinsaure Natrium stellte eine hellgelbe, poröse, leicht zerreibliche Masse dar.

Die Natriumbestimmung wurde analog der bei protalbinsaurem Natrium angegebenen Methode ausgeführt.

Es gaben 0,2213 gr Substanz 0,0406 gr Na_2SO_4 entspr. 5,94% Na. Es gaben 0,1643 gr Substanz 16,8 ccm N bei 14° und 734 mm entspr. 11,61% N (12,34%).

Eine N-Lastung nach Kjeldahl ergab 11,93% N, auf freie Lysalbinsäure berechnet 12,68% N.

A) I. Kolloidale Kupferoxyde mit protalbinsaurem Natrium.

Präparat 1.

5 gr protalbinsaures Natrium wurden in 100 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung wurde nun abwechselnd mit einer konzentrierten Lösung von Kupfersulfat und behufs Lösung des entstandenen Niederschlages mit Natronlauge versetzt. Die so erhaltene blauviolett gefärbte Lösung wurde durch Dialysieren gereinigt, filtriert, auf dem Wasserbade eingedampft und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die ursprünglich blauviolett gefärbte Flüssigkeit veränderte während der Dialyse ihre Farbe. Sie erschien schliesslich im reflektierten Lichte schmutzig blau, im durchfallenden braunviolett.

Das Präparat bildete schwarze glänzende Lamellen, die sich leicht mit der Farbe der ursprünglichen Lösung in kaltem Wasser lösten.

Zerrieben und bei 100^0 im Vakuum getrocknet, verloren 0,6242 gr Substanz 0,0322 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 5,16%. Das zerriebene und getrocknete Präparat erschien tief dunkelgrün gefärbt.

Die Analyse des Präparats wurde derart ausgeführt, dass die Substanz im Tiegel verkohlt wurde und der Inhalt des Tiegels sehr oft mit heissem Wasser ausgelaugt wurde. Im Tiegel blieben Kupferoxyd und Kohle zurück, im Wasser war das Natrium als Karbonat gelöst. Der Tiegel wurde nun geglüht und gewogen. Aus der gefundenen Menge Kupferoxyd wurde der Kupfergehalt des Präparates berechnet. Der Natriumgehalt wurde derart bestimmt, dass die wässerige Lösung eingedampft, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und geglüht wurde. Aus dem erhaltenen Natriumsulfat wurde der Gehalt des Präparats an Natrium berechnet.

Analyse:

Es gaben 0,3698 gr Substanz 0,0707 gr CuO entspr. 15,27% Cu = 19,12% CuO.

Es gaben 0,3698 gr Substanz 0,0365 gr Na_2SO_4 entspr. 3,18% Na.

Es gaben 0,2581 gr Substanz 24,4 ccm N bei 12,5° und 740 mm entspr. 11,01% N (14,02% N).

Sämtliche Analysen wurden mit den bei 100° getrockneten Präparaten gemacht.

Präparat 2.

5 gr protalbinsaures Natrium wurden in 100 ccm Wasser gelöst und diese Lösung abwechselnd mit einer Lösung von Kupfersulfat und Natronlauge versetzt. Die so erhaltene blauviolette Lösung wurde dialysiert, eingedampft und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das Präparat bildete schwarze in Wasser leicht lösliche Krusten. Zerrieben bildeten diese ein dunkelgrünes Pulver.

Bei 100° im Vakuum getrocknet, verloren 0,8468 gr Substanz 0,0446 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 5,26%.

Analyse:

Es gaben 0,2106 gr Substanz 0,0198 gr CuO entspr. 7,51% Cu = 9,40% CuO.

Es gaben 0,2106 gr Substanz 0,0160 gr Na_2SO_4 entspr. 2,45% Na.

Es gaben 0,1913 gr Substanz 22 ccm N bei 21° und 736 mm entspr. 12,78% N (14,05% N).

Präparat 3.

5 gr protalbinsaures Natrium wurden in 100 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mit einer konzentrierten Kupfersulfatlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag von protalbinsaurem Kupfer wurde abfiltriert, ausgewaschen und in Natronlauge gelöst. Die Lösung wurde dialysiert. Sie verhielt sich bei der Dialyse betreff Far-

benumschlag wie das erste Präparat. Nach dem Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure erhielt ich das Präparat in braunschwarzen Lamellen, die sich sehr leicht in kaltem Wasser lösten.

Gepulvert und bei 100° im Vakuum getrocknet verloren 0,8978 gr Substanz 0,0624 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 6,95%. Das gepulverte und getrocknete Präparat war von hellgrüner Farbe.

Die Analyse wurde analog der des vorigen Präparats ausgeführt.

Analyse:

Es gaben 0,2859 gr Substanz 0,0226 gr. CuO entspr. 6,31% Cu = 7,90% CuO.

Es gaben 0,2859 gr Substanz 0,0222 gr Na_2SO_4 entspr. 2,51% Na.

Es gaben 0,1560 gr. Substanz 15,6 ccm N bei 20° und 731 mm entspr. 11,0% N (13,12% N).

II. Kolloidale Kupferoxyde mit lysalbinsaurem Natrium.

Präparat 1.

5 gr lysalbinsaures Natrium wurden in 100 ccm Wasser gelöst und abwechselnd mit einer konzentrierten Kupfersulfatlösung und Natronlauge versetzt. Die so erhaltene blauviolette Lösung wurde dialysiert, auf dem Wasserbade eingedampft und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Gegen Ende der Dialyse ging die Farbe der Flüssigkeit in schmutzigviolett über.

Das Präparat bildete schwarzblaue Krusten, die sich leicht in Wasser lösten. Zerrieben stellte es ein dunkelgrünes Pulver dar.

Gepulvert und bei 100° im Vakuum getrocknet, verloren 0,5864 gr Substanz 0,0335 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 5,71%.

Die Analyse wurde wie bei den vorhergehenden Präparaten ausgeführt.

Analyse:

Es gaben 0,2005 gr Substanz 0,0552 gr CuO entspr. 21,98% Cu = 27,5% CuO.

Es gaben 0,2005 gr Substanz 0,0207 gr Na_2SO_4 entspr. 3,34% Na.

Es gaben 0,1297 gr Substanz 7,6 ccm N bei 20° und 731 mm entspr. 6,56% N.

Präparat 2.

5 gr lysalbinsaures Natrium wurden in 100 ccm Wasser gelöst und diese Lösung abwechselnd mit einer konzentrierten Lösung von Kupfersulfat und Natronlauge versetzt. Auf diese Weise erhielt ich eine tiefblaue Lösung, die der Dialyse unterworfen und auf dem Wasserbade nahezu eingedampft wurde. Das Präparat wurde jetzt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das Präparat bildete schwarzblaue Krusten, die sich leicht in Wasser lösten. Zerrieben bildete es ein dunkelgrünes Pulver. Dasselbe wurde bei 100° im Vakuum getrocknet. Hierbei verloren 0,6972 gr Substanz 0,1050 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 15,06%.

Analyse:

Es gaben 0,1727 gr. Substanz 0,0286 gr CuO entspr. 13,23% Cu = 16,56% CuO.

Es gaben 0,1727 gr Substanz 0,0210 gr Na_2SO_4 entspr. 3,93% Na.

Es gaben 0,2303 gr Substanz 20,4 ccm N bei 16° und 734 mm entspr. 9,96% N (12,46 % N).

Präparat 3.

5 gr lysalbinsaures Natrium wurden in 50 ccm Wasser gelöst und abwechselnd mit einer konzentrierten Lösung von Kupfersulfat und Natronlauge versetzt. Die so erhaltene Lösung war von tiefblauer Farbe. Die Lösung wurde dialysiert und auf dem Wasserbade eingedampft.

Hiebei nahm dieselbe allmählich eine tiefbraune Farbe an. Nachdem die Lösung nahezu eingedampft war, wurde der Inhalt der Schale im Vakuum über Schwefelsäure noch völlig vom Wasser befreit. Nach mehrtägigem Stehen im Vakuum bestand der Inhalt der Schale aus tiefschwarcen, glänzenden Lamellen, die sich leicht in kaltem Wasser lösten. Zerrieben bildete das Präparat ein dunkelgrünes Pulver.

0,4444 gr des Präparates verloren bei 100° im Vakuum getrocknet 0,0466 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 10,48%. Die Farbe des Pulvers hatte sich beim Trocknen nicht verändert.

Analyse:

Es gaben 0,1119 gr Substanz 0,0156 gr CuO entspr. 11,22% Cu = 13,94% CuO.

Es gaben 0,1119 gr Substanz 0,0122 gr Na_2SO_4 entspr. 3,52% Na.

Es gaben 0,1579 gr Substanz 13,15 ccm N bei 20° und 742 mm entspr. 9,29% N (11,26% N).

Präparat 4.

4 gr lysalbinsaures Natrium wurden in 50 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung wurde abwechselnd mit einer konzentrierten Lösung von Kupfersulfat und Natronlauge versetzt. Die so erhaltene blauviolette Lösung wurde durch Dialysieren gereinigt, auf dem Wasserbade eingedampft und im Vakuum über Schwefelsäure völlig von Wasser befreit.

Das Präparat bildete schwarzgrüne Lamellen, die sich leicht in Wasser lösten.

Bei 100° im Vakuum getrocknet verloren 0,8529 gr Substanz 0,0355 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 4,16%.

Analyse:

Es gaben 0,1198 gr Substanz 0,0166 gr. CuO entspr. 11,07% Cu = 13,85% CuO.

Es gaben 0,1198 gr Substanz 0,0120 gr Na_2SO_4 entspr. 3,24% Na.

Es gaben 0,2476 gr Substanz 23,3 ccm N bei 21° und 738 mm entspr. 10,39% N (12,57% N).

Kolloidale Kupferoxydule.

Wie schon durch die Untersuchungen von C. Paal und W. Lenze festgestellt worden ist, werden die in Anwesenheit von protalbin- und lysalbinsaurem Natrium gewonnenen Kupferoxydsole durch das energisch wirkende Hydrazinhydrat zur roten Modifikation des kolloidalen Kupfers reduziert, wobei als Zwischenprodukt kolloidales Kupferoxydul auftritt. Um zu diesem selbst zu gelangen, muss man anstatt des zu weitgehend wirkenden Hydrazinhydrats Hydroxylamin anwenden. Mit Rücksicht darauf, dass das flüssige Kupferoxydulsol bei längerem Stehen durch den Luftsauerstoff zu Kupferoxydsol reoxydiert wird, war die Anwendung von mit Alkali neutralisierten Salzen des Hydroxylamins ausgeschlossen, da man, um reine Präparate zu erhalten, unter diesen Umständen genötigt gewesen wäre, das bei der Neutralisation entstandene Alkalisalz durch länger dauernde Dialyse zu entfernen, wobei unfehlbar eine Reoxydation des Kupferoxyduls stattgefunden hätte. Es wurde daher eine Lösung von freien Hydroxylamin als Reduktionsmittel verwendet, das durch genaues Ausfällen einer wässrigen Lösung von Hydroxylaminsulfat mit der eben nötigen Menge Baryumhydroxyd erhalten wurde. Durch Abfiltrieren von ausgefällten Baryumsulfat wurde so eine von Baryum und Schwefelsäure freie reine Hydroxylaminlösung erhalten. Werden die im nachfolgenden praktischen Teile beschriebenen Kupferoxydulpräparate in mässig konzentrierter wässriger Lösung bei gelinder Wärme tropfenweise mit Hydroxylaminlösung versetzt, so macht sich rasch die Reduktion zum Kupferoxydulsol bemerklich, dass die Lösungen im reflektierten Lichte ein graugelbes,

milchiges Aussehen zeigten, während sie im durchfallenden Lichte völlig klar und leuchtend orangebraun gefärbt erschienen. Sie wurden dann rasch im evakuierten Exsikkator zur Trockne gebracht und so in Form der festen Sole erhalten, die sich in Wasser leicht wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften lösten. Je nachdem für die Reduktion zu Kupferoxydul nur die eben erforderliche Menge von Hydroxylaminlösung oder ein Ueberschuss derselben angewandt wurde, zeigten die so erhaltenen Präparate sowohl in Lösung als auch in festem Zustand einen ganz auffallenden Unterschied in ihrer Oxydationsfähigkeit durch den Luftsauerstoff und auch die äussere Beschaffenheit der Präparate in festem Zustande zeigte sich insofern verschieden als die mit einem Ueberschuss von Hydroxylamin dargestellten Präparate braun, die anderen schwarzgrün gefärbt erschienen. Um die Frage zu entscheiden, ob die grössere Beständigkeit der mittels überschüssigem Hydroxylamin bereiteten Präparate dadurch bedingt sei, dass das überschüssige Hydroxylamin, sei es chemisch oder durch Adsorption festgehalten wird, stellte ich mir, wie am Schlusse des praktischen Teiles näher ausgeführt wird, ein hochprozentiges Kupferoxydpräparat her, von dem die eine Hälfte mit der eben zur Reduktion nötigen Menge Hydroxylamin, die andere mit einem Ueberschuss desselben zu Kupferoxydulsol reduziert wurde. Die so erhaltenen Oxydulsole wurden dann zur Trockne gebracht und längere Zeit im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure gehalten, um eventuell vorhandenes freies Hydroxylamin zu verflüchtigen. Hierauf wurden beide Präparate in wenig Wasser gelöst und nun durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Schwefelsäure aus beiden Lösungen die Adsorptionsverbindungen der festen Sole mit freier Lysalbinsäure ausgefällt, abfiltriert und möglichst rasch im Vakuum getrocknet. Während das so erhaltene Produkt aus dem mit überschüssigen Hydroxylamin hergestellten Präparat sich recht beständig er-

wies, zeigte das andere eine ausgesprochene Tendenz zur Reoxydation auch in festem Zustande. Um nun festzustellen, ob die grössere Beständigkeit des ersteren in der Tat durch einen Gehalt an chemisch gebundenem oder adsorbierten freiem Hydroxylamin verdankt, wurden von beiden Präparaten Kupfer- und Stickstoffbestimmungen ausgeführt. Hiebei zeigte sich tatsächlich, dass das mit einem Ueberschuss von Hydroxylamin dargestellte Präparat nicht unbeträchtlich höheren Stickstoffgehalt aufwies als das mit der theoretisch nötigen Menge Hydroxylamin reduzierte Produkt. Wahrscheinlich erscheint es, dass es sich hiebei nicht um chemisch gebundenes sondern adsorbiertes Hydroxylamin handelt.

I. Mit wenig Hxdroxylamin reduziert.

Ia. Mit protalbinsaurem Natrium.

Präparat 1 aus Präparat I. 1.

0,5 gr kolloidales Kupferoxyd mit einem Kupfergehalt von 15,27% wurden in 10 ccm Wasser gelöst und durch tropfenweisen Zusatz von Hydroxylamin reduziert. Die Reduktion wurde unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade vorgenommen. Die so erhaltene Lösung war von grüner Farbe. Die Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure vom Wasser befreit.

Das Präparat bildete eine aus grünen Lamellen bestehende Substanz, die gepulvert und bei 100° getrocknet ein smaragdgrünes Pulver darstellte. 0,4879 gr Substanz verloren bei 100° im Vakuum getrocknet 0,0279 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 5,71%.

Analyse:

Es gaben 0,1486 gr Substanz 0,0299 gr CuO entspr. 16,07% = 18,09% Cu_2O.

Es gaben 0,1486 gr Substanz 0,0145 gr Na_2SO_4 entspr. 3,16% Na.

Es gaben 0,2849 gr Substanz 27,5 mm N bei 18,5° und 731 mm entspr. 10,87% N (13,53 % N).

Präparat 2 aus Präparat I. 2.

1 gr kolloidales Kupferoxyd (7,51% Cu) wurde in etwas Wasser gelöst, mit einigen Tropfen der wässrigen Hydroxylaminlösung versetzt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die Flüssigkeit nahm hiebei eine gelbgrüne Farbe an. Die Lösung wurde noch warm in den Exsikkator gebracht und so vom Wasser befreit. Aus einer wässrigen mit Alkohol und Aether versetzten Lösung des Präparates schieden sich nach kurzer Zeit grüne Flocken der Adsorptionsverbindung des Kupferoxydul-Sols ab, die sich in Wasser mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder lösten.

Das Präparat bildete gelbgrüne Lamellen, die sich leicht in Wasse rlösten.

Bei 100° im Vakuum getrocknet verloren 0,3680 gr des Präparates 0,0208 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 5,65%.

Analyse:

Es gaben 0,1574 gr Substanz 0,0147 gr CuO entspr. 7,52% Cu = 8,46% Cu_2O.

Es gaben 0,1574 gr. Substanz 0,0160 gr Na_2SO_4 entspr. 3,01% Na.

Es gaben 0,0843 gr Substanz 9,9 ccm N bei 21,5° und 739 mm entspr. 12,91% N (14,67% N).

Die wässrige Lösung des Präparates erschien im durchfallenden Lichte orange, im auffallenden Lichte gelbgrün gefärbt. Auf Zusatz des fünffachen Volumens normaler Chlornatriumlösung zur Lösung des Präparates blieb diese in der Kälte wie beim Erwärmen unverändert. Auf Zusatz von gesättigter Chlornatriumlösung trat in der Kälte keine Veränderung ein, beim Kochen jedoch fielen Flocken aus, die nach längerer Zeit einen graugelben Niederschlag bildeten. Die Lösung des Präparates mit dem fünffachen Volumen einer halbnormalen Natriumphosphatlösung versetzt blieb in der Kälte un-

verändert, beim Kochen anfangs ebenfalls unverändert. Nach einiger Zeit entstand jedoch eine Trübung und dann ein gelbroter Niederschlag. Die mit dem fünffachen Volumen normaler Chlorcalciumlösung versetzte Lösung des Präparates gab in der Kälte sofort Ausflockung. Beim Kochen entstand ein hellgelbbräunlicher Niederschlag mit einem Stich ins Grünliche.

Ib. Mit lysalbinsaurem Natrium.

Präparat 1 aus Präparat II. 4.

1 gr kolloidales Kupferoxyd (11,07% Cu) wurde in etwas Wasser gelöst, mit einigen Tropfen der wässrigen Hydroxylaminlösung versetzt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die Flüssigkeit nahm hiebei eine milchiggrüne Farbe an. Die Lösung wurde noch warm in den Exsikkator gebracht und so vom Wasser befreit.

Das Präparat bildete braune Krusten, die sich in Wasser zu einer Flüssigkeit lösten, die im auffallenden Lichte milchig grün, im durchfallenden Lichte gelb erschien.

Das Pulver des Präparates war bräunlich grün gefärbt und verloren 1,0205 gr bei 100° im Vakuum getrocknet 0,0715 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 7,0%.

Analyse:

Es gaben 0,1600 gr Substanz 0,0217 gr CuO entspr. 10,83% Cu = 12,20% Cu_2O.

Es gaben 0,1600 gr Substanz 0,0217 gr Na_2SO_4 entspr. 3,58% Na.

Es gaben 0,1369 gr Substanz 13,35 ccm N bei 22° und 742 mm entspr. 10,77% N (12,73% N).

Die Lösung des Präparates bildete eine dunkelgrüne Milch, im durchfallenden Lichte erschien dieselbe olivfarbig. Mit dem fünffachen Volumen einer normalen Chlornatriumlösung versetzt, trat in der Kälte wie beim Erwärmen keine Veränderung ein. Gesättigte Chlor-

natriumlösung rief in der Kälte keine Veränderung hervor, beim Erwärmen jedoch auf 40 bis 50° wurden Flocken abgeschieden, die nach längerem Stehen einen olivfarbigen Niederschlag bildeten. Die mit dem fünffachen Volumen einer halbnormalen Natriumphosphatlösung versetzte Lösung des Präparates wurde in der Kälte nicht verändert, beim Kochen jedoch schieden sich Flocken ab, die nach längerem Stehen einen dunkelgrünen Niederschlag bildeten. Mit normaler Chlorcalciumlösung trat in der Kälte keine Veränderung ein, beim Erwärmen auf 40—50° fand jedoch Ausscheidung von Flocken statt, die nach längerem Stehen einen schmutziggrünen Niederschlag bildeten.

Das nach seiner Darstellung bei 100° im Vakuum getrocknete und seither in gut schliessenden Wägegläschen aufbewahrte Präparat löste sich nach zwei Jahren noch sehr leicht mit brauner Farbe in Wasser. Die Lösung hatte kolloidalen Charakter. Auf Zusatz von einer Spur Essigsäure zu der Lösung des Präparates entstanden graubraune Flocken, die auf Zusatz von Ammoniak mit brauner Farbe in Lösung gingen. Das Präparat war somit nicht oxydiert. Sogar nach mehrtägigem Stehen der braungefärbten Lösung des Präparates wurde die Farbe der Lösung nicht verändert.

Kolloidale Kupferoxydule.

II. Mit einem Ueberschuss von Hxdroylamin reduziert.

IIa. Mit protalbinsaurem Natrium.

Präparat 1 aus Präparat I. 1.

1 gr kolloidales Kupferoxyd (15,27% Cu) wurde in etwas Wasser gelöst und mit Hydroxylamin im Ueberschuss unter Erwärmen auf dem Wasserbade reduziert. Die Lösung nahm hiebei eine im auffallenden Lichte gelbgrüne, im durchfallenden Lichte gelbrote Farbe an. 1 ccm der Lösung wurde mit einigen ccm Alkohol versetzt. Diese

Mischung blieb völlig unverändert. Auf Zusatz von Aether wurde die mit Alkohol versetzte Lösung des Präparates ebenfalls nicht verändert. Diese Lösung behielt ihr Aussehen auch nach 14tägigem Stehen noch bei.

Die Lösung des Präparates wurde im Vakuum über Schwefelsäure eingetrocknet. Der Rückstand bestand aus gelbgrünen Lamellen, die sich leicht in Wasser lösten. Diese Lösung wurde durch Alkohol und Aether ebenfalls nicht verändert.

0,8798 gr Substanz verloren bei 100° im Vakuum getrocknet 0,0334 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 3,76%. Das gepulverte Präparat war grünlichbraun gefärbt.

Analyse:

Es gaben 0,1689 gr Substanz 0,0369 gr CuO entspr. 17,45% Cu = 19,64% Cu_2O.

Es gaben 0,1689 gr Substanz 0,0147 gr Na_2SO_4 entspr. 2,82% Na.

Es gaben 0,1424 gr Substanz 14,1 ccm N bei 13° und 746 mm entspr. 11,48% N (14,81% N).

Präparat 2 aus Präparat I. 1.

1 gr kolloidales Kupferoxyd (15,27% Cu) wurde in 10 ccm Wasser gelöst und diese Lösung auf dem Wasserbade durch Zusatz von Hydroxylamin im Ueberschuss reduziert. Die so erhaltene Lösung erschien im auffallenden Lichte gelbrot, im durchfallenden Lichte kupferfarbig. Die Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure vom Wasser befreit.

Das erhaltene Präparat bestand aus schwarzbraunen Lamellen, die zerrieben ein in Wasser leicht lösliches bräunliches Pulver bildeten.

0,0958 gr Substanz verloren bei 100° im Vakuum getrocknet 0,0482 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 4,86%.

Analyse:

Es gaben 0,1370 gr Substanz 0,0284 gr CuO entspr. 16,56% Cu = 18,63% Cu_2O.

Es gaben 0,1370 gr Substanz 0,0149 gr Na_2SO_4 entspr. 3,52% Na.

Es gaben 0,1850 gr Substanz 14,2 ccm N bei 19° und 742 mm entspr. 8,76% N (11,05% N)

Präparat 3 aus Präparat I. 3.

1,2 gr kolloidales Kupferoxyd (6,31% Cu) wurde in wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit einem Ueberschuss von Hydroxylamin auf dem Wasserbade erwärmt. Die anfangs milchig grün gefärbte Lösung erschien bald gelbrot. Je einige Tropfen dieser Lösung wurden in absolutem Alkohol und Aether und in einem Gemisch von Alkohol und Aether gelöst. Diese letztgenannten Lösungen zeigten im auffallenden Lichte eine milchig grüne Farbe, im durchfallenden Lichte eine gelbrote Fluoreszenz. Die Lösung des Kupferoxyduls wurde im Vakuum über Schwefelsäure vom Wasser befreit.

Das Präparat bildete braune Lamellen, die sich leicht in Wasser lösten. Das gepulverte Präparat war bräunlichgrün gefärbt.

Bei 100° im Vakuum getrocknet, verloren 1,1370 gr des Präparates 0,0818 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 7,18%.

Analyse:

Es gaben 0,1413 gr Substanz 0,0131 gr CuO entspr. 7,39% Cu = 8,39 % Cu_2O.

Es gaben 0,1413 gr Substanz 0,0131 gr Na_2SO_4 entspr. 3,00% Na.

Es gaben 0,2063 gr Substanz 26,2 ccm N bei 21° und 737 mm entspr. 13,99% N (15,79% N)

0,5 gr des Präparates wurden in etwas Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol versetzt. Dieses Gemisch blieb einige Zeit stehen. Hiebei bildete sich ein gelb-

grüner Niederschlag. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit war gelbgrün gefärbt und hatte das Aussehen einer kolloidalen Lösung. Der Niederschlag mit der darüberstehenden Flüssigkeit wurde nun gegen absoluten Alkohol dialysiert. Dabei schieden sich nach mehrtägiger Dialyse hellgrüne Flocken ab, die ziemlich fest der Membran anhafteten. Ein Versuch, durch Dekantieren die Flüssigkeit von dem Niederschlag zu trennen, blieb erfolglos. Die Dialyse wurde nun, um die Feuchtigkeit abzuhalten, unter einer Glasglocke fortgesetzt. Jetzt wurde die Membran mit Inhalt in einen Exsikkator gebracht. Nach einigem Stehen im evakuierten Exsikkator war der der Membran anhaftende Niederschlag in eine aus graugrünen Blättchen bestehende Masse übergegangen. Diese Blättchen lösten sich sehr leicht in Wasser mit der Farbe der Lösung des Ausgangsproduktes. Die Lösung erschien nämlich im auffallenden Lichte milchig grün, im durchfallenden Lichte gelbrot gefärbt. Der Versuch, die Blättchen in absolutem Alkohol zu lösen, blieb jedoch erfolglos. Dieselben nahmen hiebei nach längerem Stehen eine dunkelgrüne Farbe an.

Präparat 4 aus Präparat I. 3.

1,5 gr kolloidales Kupferoxyd (6,31% Cu) wurde in wenig Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Hydroxylamin auf dem Wasserbade reduziert. Die auf diese Weise erhaltene gelbrote Flüssigkeit, die auch im durchfallenden Lichte dieselbe Farbe hatte, wurde im Vakuum über Schwefelsäure von Wasser befreit.

Das Präparat bestand aus Lamellen, die im durchfallenden Lichte grün erschienen und sich leicht in Wasser lösten.

1,4352 gr Substanz verloren bei 100° im Vakuum getrocknet 0,0949 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 6,61%. Zerrieben war das Präparat braun gefärbt.

Analyse:

Es gaben 0,1823 gr Substanz 0,0154 gr CuO entspr. 6,74% Cu = 7,58% Cu_2O.

Es gaben 0,1823 gr Substanz 0,0162 gr Na_2SO_0 entspr. 2,49% Na.

Es gaben 0,1356 gr Substanz 15,5 N bei 15,5° und 748 mm entspr. 13,29% N (14,58% N)

Das Präparat löste sich nach halbjähriger Aufbewahrung noch sehr leicht in Wasser. Die Lösung erschien graugrün, im durchfallenden Lichte leuchtend gelbbraun. Die Lösung des Präparates blieb auf Zusatz des fünffachen Volumens einer normalen Chlornatriumlösung in der Kälte völlig unverändert und sogar nach längerem Erwärmen völlig klar, was auch nach längerem Stehen noch der Fall war. Nach Hinzufügen des fünffachen Volumens einer gesättigten Chlornatriumlösung zur Lösung des Präparates blieb diese in der Kälte klar, jedoch schon beim gelinden Erwärmen schieden sich Flocken ab, die nach längerer Zeit einen graugrünen Niederschlag bildeten. Auf Zusatz des fünffachen Volumens einer halbnormalen Natriumphosphatlösung zur Lösung des Präparates blieb diese in der Kälte wie beim Erwärmen unverändert. Mit normaler Chlorcalciumlösung trat schon in der Kälte sofort Ausflockung ein. Nach dem Erwärmen und längerem Stehen bildeten die Flocken einen gelbgrauen Niederschlag.

Das nach seiner Darstellung bei 100° im Vakuum getrocknete Präparat löste sich noch nach zweijähriger Aufbewahrung in gut schliessenden Wägegläschen sehr leicht mit brauner Farbe in Wasser. Die Lösung war kolloidal. Auf Zusatz von einer Spur Essigsäure zu der Lösung des Präparates entstand eine hellolivfarbige flockige Fällung, die auf Zusatz von Ammoniak mit brauner Farbe in Lösung ging. Das Präparat war sonach trotz der langen Aufbewahrung noch nicht oxydiert. Sogar nach mehrtägigem Stehen der braun gefärbten Lö-

sung des Präparates an der Luft wurde keine Veränderung in der Farbe hervorgerufen.

IIb. Mit lysalbinsaurem Natrium.

Präparat 1 aus Präparat II. 1.

1,5 gr des kolloidalen Kupferoxyds (21,98% Cu) wurde in 10 ccm Wasser gelöst und mit Hydroxylamin im Ueberschuss auf dem Wasserbade reduziert. Die Lösung nahm hiebei eine im auffallenden Lichte graugrüne, im durchfallenden Lichte bräunliche Farbe an. Der beim Hinzufügen von überschüssigem Hydroxylamin entstandene Niederschlag wurde durch einen Tropfen Ammoniak wieder in Lösung gebracht. Aus der Lösung wurde mit Essigsäure das kolloidale Kupferoxydul ausgefällt. Letzteres wurde abfiltriert, ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Trockenrückstand bildete eine dunkelgrüne Masse, die bei 100° im Vakuum getrocknet und dann zerrieben ein smaragdgrünes Pulver bildete, das sich in Wasser unter Hinzufügen von verdünnter Natronlauge leicht löste.

0,8826 gr Substanz verloren bei 100° im Vakuum getrocknet 0,0777 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 8,69%.

Analyse:

Es gaben 0,1395 gr Snbstanz 0,0530 gr CuO entspr. 30,35% Cu = 34,17% Cu_2O.

Es gaben 0,1505 gr Substanz 0,1871 gr CO_2 entspr. 33,90% C.

Es gaben 0,1505 gr Substanz 0,0710 gr H_2O entspr. 5,23% H.

Es gaben 0,1389 gr Substanz 16,2 ccm N bei 22° und 730 mm entspr. 12,65% N (15,75% N)

Präparat 2 aus Präparat II. 1.

1 gr kolloidales Kupferoxyd (21,98% Cu) wurde in 10 ccm Wasser gelöst. Die mit einem Ueberschuss von Hydroxylamin auf dem Wasserbade reduzierte Lösung

zeigte eine im auffallenden Lichte milchig gelbgrüne, im durchfallenden Lichte gelbrote Farbe. Die Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure von Wasser befreit.

Das Präparat bildete grünschwarze Lamellen, deren Lösung in Wasser die Farbe der ursprünglichen Lösung hatte.

0,8958 gr Substanz verloren bei 100° im Vakuum getrocknet 0,0341 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 3,80%. Das gepulverte Präparat war blaugrün gefärbt.

Analyse:

Es gaben 0,1184 gr Substanz 0,0368 gr CuO entspr. 24,83% Cu = 27,95% Cu_2O.

Es gaben 0,1184 gr Substanz 0,0116 gr Na_2SO_4 entspr. 3,17% Na.

Es gaben 0,2261 gr Substanz 16,6 ccm N bei 15,5° und 749 mm entspr. 7,75% N (12,23 % N)

Präparat 3 aus Präparat II. 2.

1 gr kolloidales Kupferoxyd (13,23% Cu) wurde in etwas Wasser gelöst. Die Lösung wurde nun auf dem Wasserbade erwärmt und mit einem Ueberschuss von Hydroxylamin versetzt. Die hiedurch milchig grün gefärbte Flüssigkeit nahm allmählich eine gelbrote Farbe an. Nachdem die Flüssigkeit noch einige Zeit erwärmt worden war, wurde dieselbe noch heiss in eine Glasschale gebracht und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Einige Tropfen der ursprünglichen Lösung wurden mit einem aus gleichen Teilen Alkohol und Aether bestehenden Gemisch versetzt. Diese Flüssigkeit hatte zunächst das Aussehen einer kolloidalen Lösung. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich jedoch ein gelbrotgefärbter Niederschlag abgeschieden. Die über diesen Niederschlag stehende Flüssigkeit war grün gefärbt. Einige Tropfen der Lösung des Präparates mit 5 ccm Alkohol versetzt, zeigte nach mehrtägigem Stehen ebenfalls einen gelbrot gefärbten Niederschlag.

Das Präparat bildete braunrote Lamellen, die sich leicht in Wasser lösten. Das Pulver des Präparates war braungrün gefärbt.

Bei 100° im Vakuum getrocknet verloren 0,8654 gr Substanz 0,0613 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 7,08%.

Analyse:

Es gaben 0,1598 gr Substanz 0,0293 gr CuO entspr. 14,56% Cu = 16,39% Cu_2O.

Es gaben 0,1598 gr Substanz 0,0141 gr Na_2SO_4 entspr. 2,86% Na.

Es gaben 0,2365 gr Substanz 21,8 ccm N bei 16° und 742 mm entspr. 10,48% N.

Es gaben 0,1687 gr Substanz 18,4 ccm N bei 15° und 742 mm entspr. 10,43 N. (12,97% N).

Die Lösung des Präparates bildete eine graugrüne Milch, die im durchfallenden Lichte bräunlichgelb erschien. Auf Zusatz des fünffachen Volumens normaler Chlornatriumlösung blieb die Lösung des Präparates in der Kälte wie beim Erwärmen unverändert. Gesättigte Chlornatriumlösung rief in der Lösung des Präparates in der Kälte keine Veränderung hervor, beim Erwärmen jedoch entstand eine Trübung und Ausscheidung von graugelben Flocken. Halbnormale Natriumphosphatlösung liess die Lösung des Präparates in der Kälte unverändert, beim Erwärmen schieden sich Flocken ab, die nach längerem Stehen einen schmutziggelb gefärbten Niederschlag bildeten. Das fünffache Volumen einer normalen Chlorcalciumlösung rief schon in der Kälte Ausflockung hervor, die beim Erwärmen noch vermehrt wurde. Nach längerem Stehen bildeten die Flocken einen gelbgrün gefärbten Niederschlag.

Präparat 4 aus Präparat II. 3.

1 gr kolloidales Kupferoxyd (11,22% Cu) wurde in etwas Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Hydroxylamin versetzt. Schon in der Kälte trat Re-

duktion ein, wie aus dem Hellwerden der Lösung und der Gasentwicklung zu bemerken war. Jetzt wurde das Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt; die anfangs milchiggrüne Flüssigkeit nahm nun eine gelbgraue Farbe an. Im durchfallenden Lichte erschien die Flüssigkeit orangefarbig, nach längerem Erwärmen braunrot. Die noch heisse Flüssigkeit wurde jetzt in einem Schälchen im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure von Wasser befreit.

Das Präparat bildete in dünner Schicht hellbraune, in dicker Schicht tiefdunkelbraune Lamellen, die sich leicht in Wasser lösten. Zerrieben bildeten sie ein gelbgrünes Pulver.

1,0154 gr des zerriebenen Präparates verloren bei 100° im Vakuum getrocknet 0,0684 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 6,73%. Die Farbe des Präparates wurde beim Trocknen nicht verändert.

Analyse:

Es gaben 0,1577 gr Substanz 0,0212 gr CuO entspr. 10,78% Cu = 12,13% Cu_2O.

Es gaben 0,1577 gr Substanz 0,0165 gr Na_2SO_4 entspr. 3,39% Na.

Es gaben 0,2079 gr Substanz 18,5 ccm N bei 21° und 726 mm entspr. 9,84% N (11,61% N).

Auffallend ist der Unterschied im Verhalten der kolloidalen Kupferoxydullösungen gegen Chlorcalciumlösung. Während die mit protalbinsaurem Natrium hergestellten Oxydule in der Kälte schon verändert wurden, trat bei den mit lysalbinsaurem Natrium hergestellten Oxydulen keine Veränderung ein. Beim Erwärmen wurden jedoch beide Arten von Oxydulen durch Chlorcalciumlösung dahin verändert, dass immer Ausscheidung von Flocken stattfand. Nach zweijähriger Aufbewahrung in schlecht schliessenden Wägegläschen löste sich das nach seiner Darstellung bei 100° im Vakuum getrocknete Präparat noch sehr leicht in Wasser. Die Lösung war kolloi-

dal. In dieser Lösung entstand auf Zusatz von 1 Tropfen Essigsäure eine hellgrünlichgraue Ausflockung, die auf Zusatz von Ammoniak mit schwach violetter Farbe in Lösung ging. Das Präparat war somit schon wieder teilweise oxydiert.

Präparat 5 aus Präparat II. 4.

1 gr kolloidales Kupferoxyd (11,07% Cu) wurde in etwas Wasser gelöst und auf dem Wasserbade unter Zusatz von Hydroxylamin im Ueberschuss erwärmt. Die anfangs gelbgrüne Farbe der Lösung schlug bald in gelbrot um. Im Vakuum über Schwefelsäure vom Wasser befreit, hinterblieben braune Lamellen, die sich leicht mit gelbroter Farbe in Wasser lösten. Einige Tropfen dieser Lösung mit Alkohol und Aether versetzt, gaben eine gleichmässige Flüssigkeit, die auch nach längerem Stehen keinen Bodensatz zeigte.

Das Pulver des Präparates war von grüner Farbe mit einem Stich ins Bräunliche.

Bei 100° im Vakuum getrocknet verloren 0,9143 gr Substanz 0,0598 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 6,44%.

Analyse:

Es gaben 0,1534 gr Substanz 0,0193 gr CuO entspr. 10,05% Cu = 11,31% Cu_2O.

Es gaben 0,1534 gr Substanz 0,0166 gr Na_2SM_4 entspr 3,49% Na.

Es gaben 0,1323 gr Substanz 13,3 ccm N bei 21° und 737 mm entspr. 11,10% N (13,01% N).

Die Lösung des Präparates bildete eine graugrüne Milch, im durchfallenden Lichte erschien sie bräunlichgelb. Auf Zusatz des fünffachen Volumens einer normalen Chlornatriumlösung zur Lösung des Präparates blieb dieselbe in der Kälte unverändert. Beim Erwärmen wurde die Flüssigkeit völlig klar und hatte so das Aussehen einer echten Lösung. Wir führten diesen Vorgang auf eine Oxydation zurück. Mit gesättigter Chlornatrium-

lösung trat in der Kälte keine Veränderung ein, beim Erwärmen jedoch fand Abscheidung von Flocken statt, die nach längerem Stehen einen grünen Niederschlag bildeten. Mit dem fünffachen Volumen einer halbnormalen Natriumphosphatlösung trat in der Kälte keine Veränderung ein, beim Erwärmen entstanden Flocken. Nach längerem Stehen bildeten dieselben einen graugelben Niederschlag. Mit normaler Chlorcalciumlösung wurde die Lösung des Präparates in der Kälte nicht verändert, beim längeren Erwärmen fand schwache Ausflockung statt. Nach längerem Stehen bildeten die Flocken einen graugrünen Niederschlag.

Kolloidale Sulfide des Arsens und Antimons.

A) Theoretischer Teil.

Lösungen kolloider Metallsulfide sind schon seit mehr als 100 Jahren bei verschiedenen Gelegenheiten rein zufällig beobachtet worden. Auch die Eigenschaft dieser Lösungen, auf Zusatz von Säuren, Salzen etc., das gelöste Sulfid flockig zu fällen, war bekannt. Zuverlässige Erklärungen dieses merkwürdigen Verhaltens der an sich unlöslichen Metallsulfide konnten zu jener Zeit nicht gegeben werden, wie denn überhaupt die Natur des kolloidalen Zustandes, die Entstehungsbedingungen der Kolloide und ihre wichtigsten Eigenschaften erst von Graham[1]) ab in langer und mühsamer Einzelforschung allmählich aufgeklärt wurden.

In zwei Abhandlungen von Heyer[2]) aus dem Jahre 1785 findet man kurze Andeutungen über die Entstehung kolloidaler Lösungen beim Fällen von Metallsulfiden. So gab z. B. die flüchtige Schwefelleber (gelbes Schwefelammonium) mit Goldchlorid grüne Lösungen, die bei Zusatz von mehr Schwefelleber dunkelbraun wurden; mit Platinchlorid entstanden fleischfarbige Lösungen. Berzelius[3]) machte zuerst sichere Angaben über ein kolloides Metallsulfid. Er beobachtete, dass das durch Schwefelwasserstoffgas gebildete arsenige Sulfid in einem

1) Ber. der chem. Ges. XXIV. 2241.
2) Crell's chem. Ann. 1785 II. 227—232, 321 - 326, 493 - 499.
3) Lehrb. der Chemie 3. Aufl. 3. 65.

gewissen Grade mit gelber Farbe in Wasser löslich ist und dass man diese Lösung am besten dadurch erhält, wenn man eine Auflösung von arseniger Säure in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Durch Chlorwasserstoffsäure soll jedoch das Sulfid ausgefällt werden. Weiter berichtet Berzelius[1]) noch über eine kolloide Lösung von Osmiumsulfid, erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Auflösung von Osmiumsäure. Durch Zusatz einer Säure schlägt sich jedoch das Osmiumsulfid nieder und die Flüssigkeit wird ganz farblos. Im Jahre 1842 hat C. Himly[2]) kolloidales Antimonsulfid beobachtet. Er vermischte stark verdünnte Lösungen eines Antimonoxydulsalzes und von unterschwefligsaurem Natrium und versetzte diese Mischung mit Salzsäure ohne zu erwärmen. Hiebei wurde die Flüssigkeit erst milchig und durchlief dann in kurzer Zeit alle Schattierungen von Gelb bis Rot. Berzelius[3]) erhielt Wolfram-, Iridium- und Eisensulfid durch Auswaschen der frischgefällten Niederschläge dieser Sulfide. In den achtziger Jahren des 19. Jahrhunderts veröffentlichten Schulze und Winssinger Arbeiten über die Herstellung kolloider Lösungen der Metallsulfide. In der ersten Abhandlung von Schulze aus dem Jahre 1882 beschreibt er die Herstellung von kolloidem Arsentrisulfid[4]), in der Abhandlung aus dem Jahre 1883 die Herstellung von kolloidem Antimontrisulfid.[5]) Schulze erwähnt ferner noch die Angaben von Berzelius über das von diesem hergestellte kolloide Arsentrisulfid und stellt dann selbst konzentrierte kolloide Lösungen von Arsentrisulfid her. Zwecks Darstellung von kolloidem Antimontrisulfid leitete Schulze Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung

1) Lehrb. der Chemie 3. Aufl. 3. 202—210.
2) Annal. der Pharm. 43. 150 (1842).
3) Lehrb. der Chemie 3. Aufl. 126, 222, 439.
4) Journal für prakt. Chemie (2.) 25. 431.
5) Journal für prakt. Chemie (2.) 27. 320.

von Antimonoxyd ein. Auf diese Weise erhielt er jedoch nur ganz schwache Lösungen. Um konzentrierte Lösungen zu erhalten, leitete Schulze Schwefelwasserstoff in Brechweinsteinlösungen. Schulze beobachtete hiebei, dass nur Brechweinsteinlösungen von bestimmtem Gehalt kolloides Sb_2S_3 liefern. Bei höherer Konzentration wird alles Sb_2S_3 ausgeflockt. Winssinger[1]) stellte noch nach der von Berzelius und Schulze ausgearbeiteten Methode eine grosse Reihe von Metallsulfiden in kolloider Lösung her. Linder[2]) und Picton gewannen 1892 kolloide Metallsulfidlösungen nach zwei Methoden: 1. Die Metalllösung wird in Schwefelwasserstoffwasser eingeführt. 2. Metallhydrat wird in Wasser aufgeschäumt und mit H_2S behandelt. Gutbier[3]) erhielt 1902 kolloides Tellurdisulfid, Tellurtrisulfid und Selensulfid. Lottermoser[4]) erhielt 1907 kolloides Merkurisulfid durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Lösungen von Merkuricyanid und kolloides Kupfersulfid durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Lösungen von Glykokollkupfer. Gleichzeitig berichtete er über Darstellung von Organosolen von Metallsulfiden. Die des Quecksilbers und Kupfers z. B. entstanden durch Lösen von Merkuricyanid, Glykokollkupfer oder Kupferacetessigester in organischen Lösungsmitteln und Einleiten von Schwefelwasserstoff. Analog stellte Spring[5]) ein kolloides Kupfersulfid durch Auswaschen von frischgefälltem Sulfid mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser her. Prost[6]), Winssinger[7]) und Picton[8]) stellten in ähnlicher Weise kolloides Quecksilber- und Kadmium-

1) Bulletins de la soc. chim. 49. 452.
2) Ber. der chem. Ges. XXIV. 691.
3) Chem. Centralblatt 1902. II. pag. 1295 und 96.
4) Journal für prakt. Chemie (2.) 75; 293—306.
5) Ber. der chem. Ges. XVI. 1142—1143.
6) Bull. Acad. Roy. Belg. (3.) 14. 312—321.
7) Bull. Acad. Roy. Belg. (3.) 15. 390—406.
8) Ber. der chem. Ges. XXIV. 691.

sulfid her. Bisher war es nur gelungen, kolloide Lösungen der Metallsulfide herzustellen. Derartige Lösungen durch Eindampfen zu konzentrieren, ist nur teilweise und ein völliges Eindampfen bis zur Trockne, ohne auszuflocken, überhaupt nicht gelungen. Erst durch Zusatz von Schutzkolloiden war es möglich, haltbare flüssige und feste Metallsulfide zu erhalten, die auch nach dem Eindampfen ihre Löslichkeit in Wasser beibehielten. Müller und Artmann[1]) stellten kolloidales Arsentrisulfid, Kadmium- und Silbersulfid her unter Benützung von Gummi oder Kaseïn als Schutzkolloid. Ferner wurden von Müller[2]) die kolloidalen Sulfide von Eisen, Zink, Nickel und Kobalt erhalten, wobei Glyzerin als Schutzkörper angewandt wurde. Während es bisher nicht gelungen war, die kolloidalen Sulfide in fester Form zu erhalten, gelang es jetzt leicht mit Hilfe der von C. Paal[3]) hergestellten Salze der Protalbin- und Lysalbinsäure die Lösungen der kolloidalen Sulfide einzudampfen und diese so in feste Form überzuführen. Dieselben behielten auch nach jahrelanger Aufbewahrung ihre Löslichkeit in Wasser bei. C. Paal und Voss[4]) stellten ein hochprozentiges kolloidales Silbersulfid her. Kolloidales Quecksilbersulfid wurde von C. Paal[5]) und W. Lenze hergestellt. Zwecks Darstellung des kolloidalen Arsentrisulfids und Antimonpentesulfids verwandte ich als Schutzkolloid das nach der Methode von C. Paal hergestellte Natriumsalz der Lysalbinsäure.

1) Oesterr. chem. Ztg. 7. 149—151 (1904).
2) Chem. Ztg. 28. 357—358.
3) Ber. der chem. Ges. XXXV. 2197.
4) Ber. der chem. Ges. XXXVIII. 3871.
5) Dissertation, Erlangen.

B) Praktischer Teil.

1.) Kolloidales Arsentrisulfid.

Ungefähr 1 gr Arsentrisulfid wurde in einigen Kubikzentimetern einer 10%igen Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 1 gr lysalbinsaurem Natrium in 10 ccm Wasser gemischt. Diese Flüssigkeit wurde nun tropfenweise mit einer stark verdünnten Essigsäure versetzt. Hiedurch nahm die anfangs gelblichweiss gefärbte Flüssigkeit eine rein zitronengelbe Farbe an. Die Flüssigkeit besass den Charakter einer kolloidalen Lösung und erschien im auffallenden Lichte gelb mit einem Stich ins Bräunliche, im durchfallenden Lichte rein gelb gefärbt. Die Lösung wurde nun solange dialysiert, bis im Aussenwasser As und Essigsäure nicht mehr nachzuweisen waren. Nach beendigter Dialyse wurde die Flüssigkeit bei ganz kleiner Flamme auf dem Wasserbade eingedampft und im Vakuum über Schwefelsäure noch völlig vom Wasser befreit.

Das Präparat bildete bräunlichgelbe Lamellen, die sich sehr leicht in Wasser lösten.

Bei 100° im Vakuum getrocknet verloren 0,5374 gr Substanz 0,0245 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 4,55%. Die Analyse wurde derart ausgeführt, dass die bei 100° getrocknete Substanz zuerst mit Salpetersäure im Bombenrohr bei 300° zerstört wurde. Der Inhalt des Bombenrohrs wurde in ein Becherglas gespült und filtriert. Das Filtrat wurde etwas eingeengt und stark salzsauer gemacht. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die durch Eis gekühlte Flüssigkeit wurde

das Arsen als Arsenpentasulfid ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen und samt Filter in einer Schale mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade oxydiert. Nachdem die Flüssigkeit etwas abgedampft war, wurde mit Wasser verdünnt, stark ammoniakalisch gemacht und die Arsensäure mit Magnesiamixtur gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und geglüht. Das Filtrat von Schwefelwasserstoffniederschlag wurde noch einige Zeit erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. In der wiederum erhitzten Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure mit heisser Chlorbaryumlösung gefällt, der Niederschlag nach längerem Stehen abfiltriert, getrocknet, geglüht und gewogen.

Es gaben 0,2433 gr Substanz 0,1288 gr $BaSO_4$ entspr. 7,27% S.

Es gaben 0,2433 gr Substanz 0,0594 gr $Mg_2As_2O_7$ entspr. 11,78% As.

Das Präparat enthält sonach 19,05% Arsentrisulfid, berechnet 19,35% Arsentrisulfid.

Das Präparat löste sich nach dreivierteljähriger Aufbewahrung sehr rasch und leicht in Wasser ohne Rückstand mit zitronengelber Farbe. Durch Essigsäure wurde ein rein zitronengelber Niederschlag gefällt, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels löste. Das vierfache Volumen normaler Chlornatriumlösung rief in der Kälte wie beim Erwärmen keine Veränderung hervor. Mit dem fünffachen Volumen gesättigter Chlornatriumlösung trat in Kälte keine Veränderung ein, beim Erwärmen jedoch trat gelinde wolkige Trübung ein. Beim Erhitzen auf 50—60° fand völlige Ausflockung statt. Das fünffache Volumen halbnormaler Natriumphosphorlösung verursachte in der Kälte wie beim schwachen Erwärmen keine Veränderung, beim Kochen jedoch wurde die Flüssigkeit völlig klar unter Bildung von Alkaliisulfarsenit und -sulfarsenat. Mit dem fünffachen Volumen normaler Chlorcalciumlösung wurde in der Kälte keine Veränderung

hervorgerufen, beim Erwärmen entstand eine Trübung, die mit steigender Wärme zunahm. Beim Aufkochen trat völlige Ausflockung ein. Die Flocken bildeten nach einiger Zeit einen dunkelorange gefärbten Niederschlag.

2 gr lysalbinsaures Natrium wurden in 30 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2 gr Natriumsulfantimoniat in 20 ccm Wasser versetzt. Diese Mischung wurde nun tropfenweise mit einer stark verdünnten Essigsäure versetzt. Hiebei nahm die Flüssigkeit eine hellrotbraune Farbe an. Mit der Zugabe von Essigsäure wurde aufgehört, sobald rotbraune Flocken ausfielen. Letztere wurden durch Zusatz von einem Tropfen einer stark verdünnten Natronlauge wieder in Lösung gebracht. Das Aussehen des Kolbeninhaltes erlitt hiedurch keine Veränderung. Die Flüssigkeit wurde nun solange dialysiert, bis im Aussenwasser Antimon nicht mehr nachzuweisen war. Nach dem Filtrieren wurde die Flüssigkeit bei ganz kleiner Flamme auf dem Wasserbade etwas eingeengt und hierauf im Vakuum über Schwefelsäure völlig vom Wasser befreit.

Das Präparat bildete tiefdunkelbraune Lamellen, die sich leicht in Wasser lösten.

Bei 100° im Vakuum getrocknet verloren 1,3616 gr des Präparates 0,0519 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 3,8%.

Die Analyse wurde derart ausgeführt, dass die Substanz zuerst bei 300° im Bombenrohr unter Zugabe von rauchender Salpetersäure zerstört wurde. Der Inhalt des Bombenrohres wurde in ein Becherglas gespült, mit Salzsäure in Lösung gebracht und das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das ausgefällte Antimonpentasulfid wurde auf dem Gooch-Tiegel abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und im Kohlensäurestrom auf 220—230° erhitzt und zur Wägung gebracht. Das Filtrat vom Antimonpentasulfid wurde mit Salzsäure angesäuert, erwärmt und einige Zeit stehen gelassen. Die Flüssigkeit wurde nun

filtriert und heiss mit Chlorbaryumlösung versetzt. Das ausgefällte Baryumsulfat wurde abfiltriert, getrocknet und geglüht.

Analyse:

Es ergaben 0,3421 gr Substanz 0,0846 gr Sb_2S_3 entspr. 17,67% Sb.

Es ergaben 0,3421 gr Substanz 0,2926 gr $BaSO_4$ entspr. 11,74% S.

Der Gehalt des Präparates an Antimonpentasulfid beträgt 29,41%, ber. 29,40%.

Das Präparat löste sich nach dreivierteljähriger Aufbewahrung leicht und ohne Rückstand in Wasser zu einer dunkelrotbraunen Flüssigkeit. Aus dieser wurde durch Essigsäure ein tiefdunkelorangefarbiger Niederschlag gefällt, der sich in überschüssiger Essigsäure wieder löste. Mit dem vierfachen Volumen einer normalen Chlornatriumlösung trat in der Kälte keine Veränderung ein, beim Erwärmen wurde die Flüssigkeit völlig klar. Das fünffache Volumen gesättigter Chlornatriumlösung rief in der Kälte keine Veränderung hervor, beim Erwärmen entstand eine wolkige Trübung, die allmählich zunahm, worauf dann völlige Ausflockung folgte. Die Flocken bildeten nach einiger Zeit einen hellorangegefärbten Niederschlag. Mit dem fünffachen Volumen einer halbnormalen Natriumphosphatlösung trat in der Kälte wie beim Erwärmen keine Veränderung ein. Mit dem fünffachen Volumen einer normalen Chlorcalciumlösung trat in der Kälte keine Veränderung ein. Kurz vor dem Sieden entstand eine wolkige Trübung, beim Aufkochen fand sofortige Ausflockung statt. Die Flocken bildeten nach einiger Zeit einen schmutzigorangegefärbten Niederschlag.

Kolloidale Arsenate und Arsenite.

A) Theoretischer Teil.

Ueber kolloidale Arsenate und Arsenite ist in der Litteratur ausser einem Präparat, das von Lottermoser[1]) dargestellt wurde, bis jetzt nichts bekannt. Das von Lottermoser dargestellte Präparat ist das Hydrosol des Silberhydroarsenats. Ich stellte die festen Sole der kolloidalen Arsenate und Arsenite unter Benutzung der nach der Methode von C. Paal[2]) dargestellten Natriumsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure dar.

1) Journ. für prakt. Chemie (2.) 73, 374—382 (1906).
2) Ber. der chem. Ges. XXXV 2197.

B) Praktischer Teil.

I. Kolloidale Arsenate.

1. Kolloidales Silberarsenat.

2 gr protalbinsaures Natrium wurden in 20 ccm Wasser gelöst und solange mit einer 5%igen Silbernitratlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der entstandene Niederschlag wurde mit verdünnter Natronlauge wieder in Lösung gebracht. Durch Hinzufügen einer Lösung von Na_2HAsO_4 schlug die anfangs braune Farbe der Lösung in rotbraun um. Auf weiteres Hinzufügen von Na_2HAsO_4 entstanden braune Flocken, die sich jedoch auf Zugabe einiger Tropfen stark verdünnter Natronlauge wieder lösten. Die Flüssigkeit bildete jetzt eine rotgraue, braunstichige Milch. Die Lösung wurde nun solange der Dialyse unterworfen, bis im Aussenwasser Arsen nicht mehr nachzuweisen war. Die Lösung wurde nun auf dem Wasserbade nahezu eingedampft. Die Schale mit Inhalt wurde noch heiss in den Exsikkator gebracht und im Vakuum über Schwefelsäure noch völlig vom Wasser befreit. Dialysieren, Eindampfen und Trocknen des Präparates wurden im Dunkeln vorgenommen.

Das Präparat bildete in dicker Schicht schwarzbraune, in dünner Schicht hellbraune Lamellen, die sich leicht in Wasser lösten. Diese Lösungen erschienen im auffallenden Lichte schwarzgrau, im durchfallenden Lichte rotbraun gefärbt. Die Ausbeute betrug 3,8 gr.

Gepulvert und bei 100° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet verloren 0,8935 gr des Präparates 0,0417 gr Wasser, entsprechend einem Wasserverlust von 4,66%.

Behufs Ausführung einer Analyse der Substanz wurde dieselbe im Bombenrohr mit rauchender, völlig chlorfreier Salpetersäure bei 280—300° zersetzt. Hierauf wurde der Bombenrohrinhalt in ein Becherglas gespült, etwas mit Salpetersäure angesäuert und das Silber als Chlorsilber gefällt und abfiltriert. Im Filtrate wurde die Arsensäure als Ammoniummagnesiumarsenat gefällt. Der Niederschlag wurde 24 Stunden stehen gelassen, dann abfiltriert, getrocknet und geglüht.

Analyse:

Es ergaben 0,2581 gr Substanz 0,0643 gr AgCl entspr. 18,75% Ag.

Es ergaben 0,2581 gr Substanz 0,0240 gr $Mg_2As_2O_7$ entspr. 8,33% AsO_4.

2.) Kolloidales Bleiarsenat.

3 gr protalbinsaures Natrium wurden in 30 ccm Wasser gelöst und dieser Lösung solange eine Lösung von basisch essigsaurem Blei hinzugefügt bis kein Niederschlag mehr entstand. Der entstandene hellgelb gefärbte Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht und hier solange mit ausgekochtem, destilliertem Wasser ausgewaschen, bis im Waschwasser Blei nicht mehr nachzuweisen war. Jetzt wurde der Niederschlag vom Filter in ein Kölbchen gebracht und in stark verdünnter Natronlauge gelöst. Diese Flüssigkeit wurde nun tropfenweise mit einer Lösung von Na_2HAsO_4 versetzt, wobei zunächst ein feinkörniger Niederschlag und hierauf eine flockige Ausscheidung stattfand. Beide Ausscheidungen gingen mit stark verdünnter Natronlauge in Lösung. Diese Lösung erschien im auffallenden Lichte als gelbe Milch, im durchfallenden Lichte gelb gefärbt. Diese Flüssigkeit wurde nun solange der Dialyse unterworfen, bis im Aussenwasser Arsen nicht mehr nachzuweisen war. Schon beim Beginn der Dialyse war die Membran mit einem feinkörnigen, gelbweissen Niederschlag bedeckt, der sich

im weiteren Verlauf der Dialyse noch vermehrte. Von dem entstandenen Niederschlag wurde nun abgegossen. Es wurde nun versucht, diese Flüssigkeit auf dem Wasserbade bei ganz kleiner Flamme einzuengen. Hiebei schied sich jedoch wiederum ein weisser, feinkörniger Niederschlag ab, der sich bei längerem Eindampfen noch vermehrte. Es wurde nun von dem Niederschlage abgegossen und versucht, den Niederschlag in verdünnter Natronlauge zu lösen, was jedoch nicht gelang. In der vom Niederschlage abgegossenen Flüssigkeit war weder Blei noch Arsen nachzuweisen.

Die Darstellung des kolloidalen Bleiarsenats auf oben erwähnte Art ist also nicht gelungen.

3.) Kolloidales Kadmiumarsenat.

3 gr protalbinsaures Natrium wurden in 30 ccm Wasser gelöst und diese Flüssigkeit solange mit einer Kadmiumsulfatlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Hierauf wurde der Niederschlag unter schwachem Erwärmen solange mit einer 10%igen Na_2HAsO_4 versetzt, bis derselbe völlig gelöst war. Nach dem Filtrieren wurde die Flüssigkeit solange dialysiert, bis im Aussenwasser weder Schwefelsäure noch Arsen nachzuweisen war. Nach beendigter Dialyse hatte die Flüssigkeit ein milchähnliches Aussehen, mit einem Stich ins Gelbe. Nun wurde die Lösung auf dem Wasserbade bei kleiner Flamme eingedampft und im Vakuum über Schwefelsäure noch völlig vom Wasser befreit.

Das Präparat bestand aus gelben Lamellen, die sich leicht mit der Farbe der ursprünglichen Lösung in Wasser lösten.

Zerrieben und bei 100° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet verloren 0,6332 gr des Präparates 0,0460 gr Wasser, entsprechend einem Wasserverlust von 7,26%. Auch nach dem Trocknen war das Präparat noch leicht wasserlöslich.

Die Analyse wurde derart ausgeführt, dass das Präparat zuerst im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure bei 250—300° zerstört wurde und dann der Inhalt des Bombenrohres in ein Becherglas gespült wurde. Nach dem Filtrieren wurde die Flüssigkeit erhitzt, mit Chlorammonium versetzt und das Cadmium als Carbonat gefällt. Nach längerem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Der Inhalt des Filters wurde nun in einen Tiegel gebracht, das Filter für sich verascht und dann der Tiegel mit Filterasche und Niederschlag geglüht. Das Filtrat des ausgefällten Cadmiumcarbonats wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniak neutralisiert und das Arsen als Ammoniummagnesiumarsenat gefällt. Nach 24stündigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert, geglüht und gewogen.

Analyse:

Es ergaben 0,2767 gr Substanz 0,0414 gr CdO entspr. 13,09% Cd.

Es ergaben 0,2767 gr Substanz 0,0298 gr $Mg_2As_2O_7$ entspr. 9,64% AsO_4.

Die Lösung des Präparates bildete eine gelblichgraue Milch, im durchfallenden Lichte war sie schwach gelblich gefärbt. Auf Zusatz des fünffachen Volumens einer normalen Chlornatriumlösung zur Lösung des Präparates blieb dieselbe in der Kälte wie beim Kochen unverändert. Mit gesättigter Chlornatriumlösung trat in der Kälte keine Veränderung ein, beim Erwärmen fand jedoch Ausflockung statt. Die feinen Flocken bildeten nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag. Mit dem fünffachen Volumen einer halbnormalen Natriumphosphatlösung versetzt, trat in der Kälte keine Veränderung ein, beim Erwärmen jedoch fand Ausflockung statt, später Bildung eines grobflockigen Niederschlages. Mit dem halben Volumen einer normalen Chlorcalciumlösung fand schon in der Kälte Ausflockung statt.

4. Kolloidales Kupferarsenat.

2 gr protalbinsaures Natrium wurden in 50 ccm Wasser gelöst und diese Lösung abwechselnd mit einer Lösung von Kupfersulfat und Natronlauge versetzt. Die hiedurch entstandene blauviolette Lösung wurde tropfenweise mit einer stark verdünnten Na_2HAsO_4-Lösung versetzt. Hiebei entstand zunächst ein grüngefärbter Niederschlag, der sich jedoch auf weiteres Hinzufügen der Arsensäurelösung völlig löste. Diese Lösung bildete nun eine im auffallenden Lichte graugrüne, im durchfallenden Lichte olivgrün gefärbte Flüssigkeit. Dieselbe wurde jetzt solange dialysiert, bis im Aussenwasser Arsen nicht mehr nachzuweisen war. Jetzt wurde die Flüssigkeit filtriert, auf dem Wasserbade etwas eingeengt und im Vakuum über Schwefelsäure völlig vom Wasser befreit.

Das Präparat bildete grünlichbraune, matte Lamellen, die sich leicht in Wasser lösten.

0,7556 gr des Präparates verloren bei 100° im Vakuum getrocknet 0,0558 gr Wasser entsprechend einem Wasserverlust von 7,38%.

Die Analyse wurde wieder derart ausgeführt, dass die Substanz zuerst im Bombenrohr zerstört wurde, das Kupfer als Kuprioxyd und die Arsensäure als Magnesiumpyroarsenat bestimmt wurde.

Analyse:

Es gaben 0,2725 gr Substanz 0,0217 gr CaO entspr. 6,45% Cu.

Es gaben 0,2725 gr Substanz 0,0292 gr $Mg_2As_2O_7$ entspr. 9,56% AsO_4

Die Lösung des Präparates erschien im durchfallenden Lichte hellbraun, im auffallenden Lichte bräunlich gefärbt. Auf Zusatz des fünffachen Volumens einer normalen Chlornatriumlösung blieb die Lösung des Präparates in der Kälte unverändert, beim Erwärmen nahm die Flüssigkeit das Aussehen einer echten Lösung an

Auf Zusatz des fünffachen Volumens gesättigter Chlornatriumlösung ging der kolloidale Charakter der Lösung verloren, beim Erwärmen entstand eine schwache Trübung. Mit dem fünffachen Volumen halbnormaler Natriumphosphatlösung versetzt, trat in der Kälte Aufhellung der Lösung, beim Erwärmen eine schwache Fluoreszenz ein. Mit dem fünffachen Volumen einer normalen Chlorcalciumlösung wurde die Lösung des Präparates in der Kälte aufgehellt, beim Erwärmen entstand eine schwache Trübung.

5. Kolloidales Quecksilberarsenat.

1 gr protalbinsaures Natrium wurde in 10 ccm Wasser gelöst und diese Lösung solange mit Quecksilberchloridlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der Niederschlag wurde abfiltriert und solange mit Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gab. Der Niederschlag wurde nun in einem Kölbchen in stark verdünnter Natronlauge gelöst. Diese Lösung erschien im auffallenden Lichte graurot, im durchfallenden Lichte rotbraun gefärbt. Zu dieser Lösung wurde nun tropfenweise eine Lösung von Na_2HAsO_4 hinzugefügt. Dadurch wurde die ursprüngliche Farbe der Lösung verändert. Dieselbe erschien im auffallenden Lichte dunkelgraubraun, im durchfallenden Lichte braun gefärbt. Die Flüssigkeit wurde nun solange dialysiert, bis im Aussenwasser Arsen nicht mehr nachzuweisen war. Nach beendigter Dialyse wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade etwas eingeengt und der Inhalt der Schale im Vakuum über Schwefelsäure völlig vom Wasser befreit.

Das Präparat bildete olivgrüne, glänzende, in Wasser leichtlösliche Lamellen.

0,3736 gr des Präparates verloren durch Trocknen im Vakuum bei 100° 0,0350 gr Wasser, entsprechend einem Wasserverlust von 9,36%.

Die Analyse wurde derart ausgeführt, dass die Substanz zuerst im Bombenrohr bei 280° zerstört wurde. Der Inhalt des Bombenrohres wurde in ein Becherglas gespült, mit etwas Wasser verdünnt und filtriert. In die schwachsaure Lösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet und hierdurch Arsen und Quecksilber gefällt. Durch Behandeln des Niederschlages mit Schwefelammonium wurde das Arsenpentasulfid gelöst, Quecksilbersulfid blieb ungelöst und wurde abfiltriert und als solches bestimmt. Das Filtrat wurde unter Zugabe von rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft und die Arsensäure mit Magnesiamixtur gefällt.

Analyse:

Es gaben 0,3359 gr Substanz 0,0668 gr HgS entspr. 17,17% Hg.

Es gaben 0,3359 gr Substanz 0,0196 gr $Mg_2M_2O_7$ entspr. 5,23% AsO_4.

Das Präparat löste sich nach eineinhalbjähriger Aufbewahrung noch sehr leicht in Wasser, wobei jedoch etwas elementares Quecksilber sich abschied. Die Lösung erschien im durchfallenden Lichte olivfarbig, im auffallenden Lichte grau. Die graue Farbe wurde durch die geringe Menge elementaren Quecksilbers hervorgerufen, das sich in der Flüssigkeit abgeschieden hatte. Mit Essigsäure entstand ein graugrüner, feinflockiger Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löste. In der Kälte rief der Zusatz des fünffachen Volumens normaler Chlornatriumlösung keine Veränderung hervor, beim Erwärmen jedoch wurde die Flüssigkeit völlig aufgehellt und war dann schwach grünlich gefärbt. Mit gesättigter Chlornatriumlösung trat in der Kälte keine Veränderung ein, beim Erwärmen trat eine hellgraugrüne Trübung ein. Durch $\frac{n}{2}$ Natriumphosphatlösung wurde in der der Kälte keine Veränderung hervorgerufen, beim Erhitzen entstand eine kaum merkliche Trübung. Mit nor-

maler Chlorcalciumlösung trat in der Kälte keine Veränderung ein, beim Erwärmen wurde eine ganz schwache Trübung hervorgerufen.

II. Kolloidale Arsenite.

1. Kolloidales Bleiarsenit.

2 gr lysalbinsaures Natrium wurden in 20 ccm Wasser gelöst und solange mit einer Lösung von Bleiacetat versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der Niederschlag wurde nun abfiltriert und solange mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat Blei nicht mehr nachzuweisen war. Der Niederschlag wurde nun in ein Kölbchen gebracht und in stark verdünnter Natronlauge gelöst. Die Lösung wurde nun mit einer Lösung von Na_2HAsO_3 versetzt, wobei die Flüssigkeit ein rein weissmilchiges Aussehen bekam. Nach mehrstündigem Stehen sodimentierte die Flüssigkeit etwas. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat, das das Aussehen der ursprünglichen Flüssigkeit beibehalten hatte, in den Dialysator gebracht. Nach mehrtägiger Dialyse sedimendierte die Flüssigkeit beträchtlich. Die Dialyse wurde trotzdem solange fortgesetzt, bis im Aussenwasser Arsen nicht mehr nachzuweisen war. Die Flüssigkeit erschien nach dem Filtrieren im auffallenden Lichte milchigweiss, im durchfallenden Lichte gelbweiss. Nachdem die Flüssigkeit auf dem Wasserbade etwas eingeengt war, wurde sie mit absolutem Alkohol und Aether versetzt. Hierauf schied sich nach einiger Zeit das kolloidale Bleiarsenit als gelbgefärbte, körnige Masse ab, die abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet ein hellgelbes, in Wasser leichtlösliches Pulver bildete. Dasselbe wurde nun in einigen ccm Wasser, das eine Spur Natronlauge enthielt, gelöst und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Auf diese Weise erhielt ich das Präparat in bräunlichgelben Lamellen, die sich leicht in Wasser lösten.

Zerrieben und bei 100° im Vakuum getrocknet, verloren 0,6798 gr Substanz 0,0476 gr Wasser, entsprechend einem Wasserverlust von 7,0%.

Die Analyse wurde derart ausgeführt, dass die Substanz bei 280° im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure zersetzt und der Inhalt des Rohres in ein Becherglas gespült und filtriert wurde. Jetzt wurde die Flüssigkeit erhitzt und heiss mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Bleisulfat abfiltriert, getrocknet und geglüht. Das Filtrat wurde mit Ammoniak neutralisiert und die Arsensäure mit Magnesiamixtur als Ammoniummagnesiumarsenat gefällt. Der Niederschlag wurde nach 24stündigem Stehen abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Der Inhalt des Filters wurde in einen Tiegel gebracht, das Filter für sich verascht, die Filterasche ebenfalls in den Tiegel gegeben und geglüht.

Analyse:

Es ergaben 0,2910 gr Substanz 0,0411 gr $PbSO_4$ entspr. 9,64% Pb.

Es ergaben 0,2910 gr Substanz 0,0150 gr $Mg_2As_2O_7$ entspr. 4,60% AsO_3.

Die Lösung des Präparates erschien weiss mit einem Stich ins Bläuliche, im durchfallenden Lichte schwach gelblich. Auf Zusatz des sechsfachen Volumens einer normalen Chlornatriumlösung zur Lösung des Präparates trat in der Kälte wie beim Erwärmen keine Veränderung ein. Mit dem fünffachen Volumen gesättigter Chlornatriumlösung trat in der Kälte keine Veränderung ein, beim Kochen fand Abscheidung von Flocken statt. Mit dem fünffachen Volumen einer halbnormalen Natriumphosphatlösung trat in der Kälte wie beim Aufkochen keine Veränderung ein. Mit dem fünffachen Volumen normaler Chlorcalciumlösung versetzt, trat in der Kälte keine Veränderung ein, erst beim Erwärmen entstand eine Trü-

bung und nach längerem Stehen begannen sich Flocken auszuscheiden.

2. Kolloidales Silberarsenit.

1 gr lysalbinsaures Natrium wurde in 10 gr Wasser gelöst und diese Lösung solange mit einer Silbernitratlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und solange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat frei von Silber war. Jetzt wurde der Niederschlag in Natronlauge gelöst und diese Flüssigkeit mit einer Lösung von Na_2HAsO_3 versetzt. Dieselbe wurde nun solange dialysiert, bis im Aussenwasser Arsen nicht mehr nachzuweisen war. Während des Dialysierens schlug die anfänglich gelbliche Farbe der Flüssigkeit in gelbrot um. Die Flüssigkeit wurde jetzt auf dem Wasserbade etwas eingeengt und im Vakuum über Schwefelsäure völlig von Wasser befreit. Dialysieren, Eindampfen und Trocknen des Präparates wurden an einem vor Licht geschützten Platze vorgenommen.

Das Präparat bildete hellgelbbraune Lamellen, die sich leicht in Wasser lösten.

0,8126 gr des Präparates verloren bei 100° im Vakuum getrocknet 0,0546 gr Wasser, entsprechend einem Wasserverlust von 6,71%.

Die Analyse wurde derart ausgeführt, dass die Substanz zunächst mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohr zerstört wurde. Das Silber wurde als Chlorsilber gefällt und das Filtrat mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt und die Arsensäure aus Magnesiumpyroarsenat bestimmt.

Analyse:

Es gaben 0,1966 gr Substanz 0,0707 gr AgCl. entspr. 27,07% Ag.

Es gaben 0,1966 gr Substanz 0,0217 gr $Ag_2As_2O_7$ entspr. 9,94% AsO_3.

Das Präparat löste sich nach einundeinhalbjähriger Aufbewahrung noch ausserordentlich rasch und leicht in Wasser. Die Farbe der Lösung war leuchtend tief braunrot. Aus dieser Lösung wurde durch einen Tropfen verdünnte Essigsäure ein feinflockiger, brauner Niederschlag ausgefällt, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder mit der ursprünglichen Farbe der Flüssigkeit löste. Durch verdünnte Schwefelsäure wurde aus der Lösung des Präparates ein feinflockiger, rotbrauner Niederschlag ausgefällt, der durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels nicht gelöst wurde. Auf Zusatz des fünffachen Volumens einer normalen Chlornatriumlösung wurde die Lösung des Präparates in der Kälte nicht verändert, auch beim Aufkochen trat keine Veränderung ein. Durch das fünffache Volumen gesättigter Chlornatriumlösung wurde in der Kälte keine Veränderung hervorgerufen, erst beim Erwärmen entstand eine wolkige Trübung, die mit steigender Temperatur zunahm. Nach einigem Stehen waren hellbraune Flocken ausgefallen. Durch das fünffache Volumen halbnormaler Natriumphosphatlösung trat in der Kälte, wie beim Erwärmen keine Veränderung ein. Das fünffache Volumen normaler Chlorcalciumlösung rief in der Kälte keine Veränderung hervor, erst beim Erwärmen entstand eine wolkige Trübung, die mit steigender Temperatur stetig zunahm. Bei 50—60° trat völlige Ausflockung ein. Die Flocken waren dunkelbraun gefärbt.

3. Kolloidales Quecksilberarsenit.

1 gr protalbinsaures Natrium wurde in 10 ccm Wasser gelöst und diese Lösung solange mit Quecksilberchloridlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der Niederschlag wurde abfiltriert und solange mit Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gab. Der Niederschlag wurde nun in ein Kölbchen gebracht und in stark verdünnter Natronlauge gelöst. Diese Lösung erschien im

auffallenden Lichte graurot, im durchfallenden Lichte rotbraun gefärbt. Zu dieser Lösung wurde nun tropfenweise eine Lösung von Na_2HAsO_3 hinzugefügt. Hiedurch nahm die Lösung eine im durchfallenden Lichte graubraune, im auffallenden Lichte grauschwarze Farbe an. Die Lösung wurde jetzt in den Dialysator gebracht. Nach mehrstündigem Stehen im Dialysator hatte sich am Boden desselben etwas Quecksilber abgeschieden, das sich im Laufe der folgenden Tage noch vermehrte. Nach mehrtägigem Stehen im Dialysator war die Membran völlig mit Quecksilber bedeckt. Es war somit das Quecksilber durch die arsenige Säure völlig reduziert. In der über dem abgeschiedenen Quecksilber stehenden Flüssigkeit war Quecksilber nicht mehr nachzuweisen.

Nach der eben erwähnten Methode war es also nicht gelungen, ein kolloidales Quecksilberarsenit herzustellen.

Vorliegende Arbeit wurde im pharmazeutischen Institut der Kgl. Universität Erlangen auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. C. Paal ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Paal für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich Arthur Dexheimer, geboren am 2. April 1880 zu Eppstein (Pfalz) als Sohn des prot. Lehrers Joh. Phil. Dexheimer und seiner Ehefrau Katharina, geb. Strefler, besuchte zunächst die Volksschule zu Flomersheim (Pfalz) und hierauf das Progymnasium in Frankenthal, das ich im Jahre 1896 mit der Berechtigung zum einjährig-freiwilligen Dienst verliess. Im November 1896 trat ich bei Herrn Apotheker Wagner in Enkenbach (Pfalz) in die Lehre. Nach dreijähriger Lehrzeit bestand ich im Dezember 1899 die pharmazeutische Vorprüfung. Hierauf konditionierte ich in einigen Apotheken und trat am 1. Oktober 1902 als Einjährig-Freiwilliger beim Kgl. Bayer. 18. Infanterieregiment ein bis 1. April 1903. Im Sommersemester 1903 bezog ich die Universität Heidelberg und im Wintersemester desselben Jahres die Universität Erlangen. Hier bestand ich auch im November 1904 das pharmazeutische Staatsexamen mit Note „sehr gut". Am 15. November 1904 trat ich als einjährig-freiwilliger Militärapotheker beim Garnisonslazarett Würzburg ein. Nach Beendigung meiner Dienstzeit bezog ich im Sommersemester 1905 wieder die Universität Erlangen, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Im November 1907 bestand ich das chemische Verbandsexamen und im Mai 1908 die Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemiker. Ab 1. Mai 1908 bis 15. Juni 1909 war ich Hilfsassistent und von da ab bis 1. Juli 1910 zweiter Assistent am pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Erlangen.